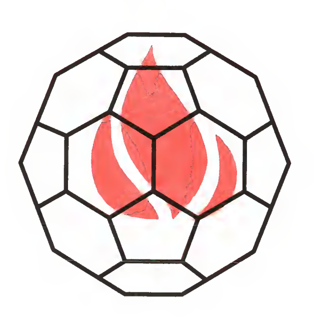
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
УДМУРТСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ



Том 7, № 2

Ижевск – 2005

Научное издание
ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ

Адрес ответственного секретаря журнала М.А.Корепанова:
426067, г.Ижевск, ул.Т.Барамзиной, 34
Тел.(3412) 20-34-76
e-mail: elle@udman.ru

Технический редактор Е.Г.Вершинина

Компьютерная верстка выполнена А.П.Алексеевой, Интернет-центр, УдГУ

Подписано в печать 14.11.2005. Формат 60×84 $^1/_8$.
Бумага «Xerox Business».
Печать офсетная. Усл. печ. л. 11,76. Тираж 100 экз.

Издательство Института прикладной механики УрО РАН.
Лицензия на издательскую деятельность серия ИД, № 04847; от 24.05.01 г.

Типография Удмуртского государственного университета.
426034, Ижевск, ул.Университетская, 1, корп.4.

http://udm.openet.ru/journal/index.htm

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 623.459.454.0004.74

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОРТИРУЕМЫХ ФРАКЦИЙ НА ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЫТОВОГО МУСОРА

В.Г.ПЕТРОВ, А.А.ЧЕЧИНА

Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск, Россия

АННОТАЦИЯ. На примере г. Ижевска показано влияние извлечения сортируемых фракций на теплотехнические характеристики твердых бытовых отходов (ТБО). Оценено содержание в ТБО влаги, горючих веществ и золы в разные сезоны года, а также их морфологический состав. Приведены результаты расчетов теплоты сгорания ТБО. В результате сортировки происходит изменение свойств получаемого субстрата ТБО, что может сказаться при их утилизации различными способами.

ВВЕДЕНИЕ

Неизбежным следствием развития современной цивилизации является все возрастающее количество отходов. Лишь небольшая часть их подвергается утилизации и обезвреживанию. Большая часть, попадая в окружающую среду, является источником поступления в эту среду различных токсичных веществ.

Для выбора метода обезвреживания ТБО необходимо тщательно исследовать их морфологический и фракционный состав, плотность. Состав ТБО, а следовательно их свойства, изменяются в течение года. Летние бытовые отходы содержат значительно больше растительных составляющих с большим количеством влаги, в зимних отходах наибольшая доля золы.

Наблюдается определенная закономерность в перспективном изменении этого состава – предвидится значительное увеличение количества бумаги и пластмасс, а следовательно снижение плотности и влажности, увеличение теплоты сгорания отходов.

Основной способ обезвреживания ТБО большинства стран – складирование на полигонах [2, 3]. От российского города с миллионным населением в настоящее время поступает не городские свалки в течение года примерно 260 тыс. тонн ТБО. При сред-

ней высоте складирования мусора 10 м и плотности ТБО 0,2 т/м^3 ежегодно требуемая территория под свалки для такого города составит 13,5 га [1].

На свалках (полигонах), по существу, происходит захоронение ценных ресурсов, которые могли бы быть полезно использованы. Проблема истощения ресурсов из-за расточительного использования металлов и других элементов частично может быть решена благодаря усовершенствованию методов повторного использования и циклической переработки. Многие компоненты ТБО возможно переработать в полезные продукты, из отходов может быть выделено следующее вторичное сырье: бумага (картон, газеты), текстиль, стекло, авторезина, лом цветных и черных металлов, пластик, аккумуляторы и бытовые батарейки.

Вторичной переработке (в т.ч. переработке в компост) подвергается незначительное количество ТБО. Так по данным [2] вторичной переработке в США подвергается 13,1% всех ТБО, в ФРГ – около 15% всех ТБО, а в РФ – лишь 1,3% [2,3].

Для эффективного сбора, переработки и удаления ТБО необходимо дальновидное региональное планирование. При составлении муниципальных программ [4,6] по решению проблемы ТБО необходимо использовать комплексный подход [2], который бы учитывал имеющиеся и перспективные возможности в регионе по переработке вторичных ресурсов. На основании этого может быть заложен тот или иной метод решения проблемы переработки ТБО.

Одним из способов решения проблемы ТБО для городов с численностью населения до 1 млн. жителей является создание линии сортировки мусора (ЛСМ). ЛСМ могут применяться самостоятельно, либо в комплексе с другими способами обработки ТБО. В данной статье проведен анализ возможности использования ЛСМ на примере г. Ижевска.

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ МУСОРА ОТ СОРТИРОВКИ НА ЛСМ

В результате сортировки происходит изменение свойств получаемого субстрата ТБО, что может сказаться при их утилизации различными способами, а также при захоронении на специализированном полигоне.

Для изучения зависимости свойств ТБО от степени сортировки использованы данные исследований, проведенных Академией коммунального хозяйства (АКХ им. К.Д.Памфилова), г. Москва [5]. Результаты этих исследований были взяты в качестве исходных данных и проведена оценка свойств ТБО г. Ижевска при различной степени извлечения отдельных фракций (в % масс), которые могут использоваться в качестве вторичного сырья.

В таблице 1 приведены результаты расчета средних значений морфологического состава ТБО г. Ижевска при различной степени извлечения сортируемых фракций. Приведенная в табл.1 и далее степень извлечения фракций в 100% не имеет практиче-

Таблица 1. Средний расчетный морфологический состав ТБО г. Ижевска в летний, осенний и зимний периоды (% масс.), в зависимости от степени извлечения сортируемых фракций

Фракция		Степень извлечения сортируемых фракций, % от исходного содержания					
		0	**20**	**40**	**60**	**80**	**100**
Бумага	лето	20,4	18,1	15,2	11,6	6,7	0
	осень	17,6	15,3	12,5	9,2	5,1	0
	зима	20,0	17,4	14,3	10,6	6,0	0
Пищевые отходы	лето	35,6	39,6	44,4	50,4	58,4	69,8
	осень	41,1	44,5	48,7	53,8	59,8	67,6
	зима	44,8	48,9	53,6	59,7	67,0	76,2
Садовые отходы	лето	2,9	3,2	3,6	4,1	4,8	5,7
	осень	8,1	8,8	9,6	10,6	11,8	13,3
	зима	0	0	0	0	0	0
Дерево	лето	0,9	1,0	1,1	1,3	1,5	1,8
	осень	2,2	2,4	2,6	2,9	3,2	3,6
	зима	1,7	1,8	2,0	2,3	2,5	2,9
Черный металлолом	лето	4,3	3,8	3,2	2,4	1,5	0
	осень	3,6	3,1	2,6	1,8	1,0	0
	зима	3,0	2,6	2,2	1,6	0,9	0
Цветной металлолом	лето	1,6	1,4	1,2	0,8	0,5	0
	осень	0,7	0,6	0,5	0,4	0,2	0
	зима	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0
Кости животных	лето	1,9	2,1	2,4	2,7	3,1	3,7
	осень	1,0	1,1	1,2	1,3	1,5	1,6
	зима	2,5	2,7	3,0	3,3	3,7	4,3
Резина, кожа	лето	1,8	1,6	1,4	1,0	0,7	0
	осень	1,4	1,2	0,9	0,7	0,4	0
	зима	3,0	2,6	2,2	1,6	0,9	0
Текстиль	лето	8,7	7,8	6,5	5,0	2,8	0
	осень	7,0	6,1	5,0	3,7	2,0	0
	зима	5,5	4,8	3,9	2,9	1,6	0
Стекло	лето	6,8	6,0	5,1	3,8	2,3	0
	осень	2,8	2,4	2,0	1,4	0,9	0
	зима	5,6	4,9	4,1	2,9	1,6	0

Строительный мусор, камни	лето	1,4	1,6	1,7	2,0	2,3	2,7
	осень	0,8	0,9	0,9	1,0	1,2	1,3
	зима	1,6	1,7	1,9	2,1	2,4	2,7
Пласт-масса	лето	5,3	4,6	3,9	3,1	1,8	0
	осень	6,1	5,3	4,4	3,1	1,8	0
	зима	3,6	3,2	2,6	1,8	1,0	0
Отсев фракций, менее 16 мм	лето	8,3	9,2	10,3	11,8	13,6	16,3
	осень	7,7	8,3	9,1	10,1	11,2	12,6
	зима	8,2	8,9	9,8	10,9	12,2	13,9

ского значения и показывает лишь возможное предельное значение рассматриваемых параметров субстрата ТБО, которое можно получить при сортировке. Очевидно, что степень извлечения отдельных сортируемых фракций при работе ЛСМ будет различной, но для удобства расчета параметров субстрата ТБО в табл.1 и далее предполагается, что она одинакова.

ВЛИЯНИЕ СОРТИРОВКИ НА ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТБО

Для расчета теплотехнических характеристики и других свойств мусора предполагается, что рабочую массу ТБО составляют следующие компоненты [5]:

$$C^P + H^P + O^P + S^P + N^P + A^P + W = 100\ (\%) \qquad (1),$$

где C^P, H^P, O^P, S^P, N^P - содержание углерода, водорода, кислорода, серы, азота (% масс.) в рабочей массе ТБО; A^P – зольность рабочей массы ТБО (% масс.); W- влажность ТБО (% масс.). Влажность и зольность являются балластом рабочей массы ТБО.

Состав сухой массы ТБО может быть рассчитан по формуле:

$$C^C + H^C + O^C + S^C + N^C + A^C = 100\ (\%) \qquad (2),$$

где C^C, H^C, O^C, S^C, N^C - содержание углерода, водорода, кислорода, серы, азота (% масс.) в сухой массе ТБО; A^C – зольность сухой массы ТБО (% масс.).

Следующие составляющие являются компонентами горючей массы ТБО:

$$C^Г + H^Г + O^Г + S^Г + N^Г = 100\ (\%) \qquad (3),$$

где $C^Г$, $H^Г$, $O^Г$, $S^Г$, $N^Г$ – содержание углерода, водорода, кислорода, серы, азота (% масс.) в горючей массе ТБО.

Зная морфологический состав ТБО и содержание отдельных элементов в них, можно определить содержание компонентов всей массы рассматриваемых отходов. В дальнейшем, отношение того или иного элемента к общей массе ТБО будет помечаться индексом «***общ***», отношение элемента к отдельной фракции ТБО – индексом «***i***».

Удельная низшая теплота сгорания ТБО на рабочую массу определяется из разницы теплоты, выделяющейся при сгорании горючих компонентов ТБО и теплоты необходимой для испарения воды, образующейся при сгорании топлива и влаги, содержащейся в ТБО. Удельная низшая теплота сгорания может быть рассчитана из формулы Менделеева [7]:

$$Q^p_н = 4.18\ [81\ C^p_{общ} + 300\ H^p_{общ}\ - 26\ (O^p_{общ} - S^p_{общ}\ ) - - 6\ (9\ H^p_{общ} + W_{общ})],\ кДж/кг \qquad (4),$$

где $C^p_{общ}$, $H^p_{общ}$, $O^p_{общ}$, $S^p_{общ}$ - общее содержание углерода, водорода, кислорода, и серы в ТБО на рабочую массу (в % масс.). $W_{общ}$ – общая влажность ТБО.

Общее содержание различных химических элементов на рабочую массу ТБО определяется по формулам:

$$C^p_{общ} = 0{,}01\sum_i C^p_i x_i\ ; \qquad H^p_{общ} = 0{,}01\sum_i H^p_i x_i$$

$$O^p_{общ} = 0{,}01\sum_i O^p_i x_i\ ; \qquad S^p_{общ} = 0{,}01\sum_i S^p_i x_i \qquad (5)$$

$$N^p_{общ} = 0{,}01\sum_i N^p_i x_i$$

где x_i – содержание отдельных фракций в ТБО (в % масс); $C^p_i, H^p_i, O^p_i, S^p_i, N^p_i$ - содержание химических элементов в каждой из рассматриваемых фракций на рабочую массу ТБО.

Содержание элементов в различных фракциях ТБО определяется по формулам:

$$C^p_i = C^Г_i\,(\frac{100 - W_i - A^p_i}{100}); \qquad H^p_i = H^Г_i\,(\frac{100 - W_i - A^p_i}{100});$$

$$O^p_i = O^Г_i\,(\frac{100 - W_i - A^p_i}{100}); \qquad S^p_i = S^Г_i\,(\frac{100 - W_i - A^p_i}{100})\ ; \qquad (6)$$

$$N^p_i = N^Г_i\,(\frac{100 - W_i - A^p_i}{100}),$$

где $C_i^Г, H_i^Г, O_i^Г, S_i^Г, N_i^Г$ - содержание химических элементов на горючую массу отдельных фракций ТБО, W_i – влажность отдельных фракций ТБО; A_i^p - зольность отдельных фракций ТБО на рабочую массу. В табл. 2 приведены значения $C_i^Г, H_i^Г, O_i^Г, S_i^Г, N_i^Г$ для различных фракций ТБО по данным [5].

Общая влажность и зольность на рабочую массу ТБО определяется по формулам:

$$W_{общ} = 0{,}01\sum_i W_i x_i \quad (7)$$

$$A^p_{общ} = 0{,}01\sum_i A_i^p x_i \quad (8)$$

Общая зольность на сухую массу ТБО определяется по формуле:

$$A^c_{общ} = A^p_{общ}\left(\frac{100}{100 - W_{общ}}\right) \quad (9)$$

Кроме $Q_н^р$, рассчитывалась также удельная низшая теплота сгорания на сухую массу ТБО ($Q_н^с$) с учетом содержания элементов в сухом веществе и отсутствия влажности в ТБО [7]:

$$Q_н^c = 4.18\,[\,81\,C^C_{общ} + 246\,H^C_{общ}\ \text{- -}26\,(O^C_{общ} - S^C_{общ})],\ \text{кДж/кг} \quad (10)$$

Таблица 2. Содержание элементов $C_i^Г, H_i^Г, O_i^Г, S_i^Г, N_i^Г$ (% масс.) в горючей массе ТБО [5]

Наименование фракции	Содержание элементов, % масс				
	$C^Г$	$H^Г$	$O^Г$	$S^Г$	$N^Г$
Бумага	46,2	6,2	47,1	0,2	0,3
Пищевые отходы	53,6	7,7	34,1	0,6	4,0
Садовые отходы	51,0	6,1	42,6	0,1	0,2
Дерево	51,0	6,1	42,6	0,1	0,2
Резина, кожа	77,9	6,0	15,1	0,7	0,3
Текстиль	56,1	6,8	32,2	0,1	4,8
Пластмасса	67,7	9,3	21,5	0,4	1,1
Отсев фракций, менее 16 мм	46,4	6,3	47,0	0,3	0

В табл. 3 приведены значения содержания элементов в ТБО - $C^p_{общ}$, $H^p_{общ}$, $O^p_{общ}, S^p_{общ}, N^p_{общ}$; удельные низшие теплоты сгорания на рабочую и сухую массу ТБО; влажность, зольность в ТБО г.Ижевска в зависимости от степени извлечения сортируемых фракций из ТБО для различных времен года. На рис.1 приведены зависимости низшей теплоты сгорания на рабочую ($Q^p_н$) и сухую ($Q^c_н$) массу ТБО от степени извлечения сортируемых фракций из мусора. На рис.2 приведены зависимости влажности и зольности от степени извлечения сортируемых фракций из ТБО.

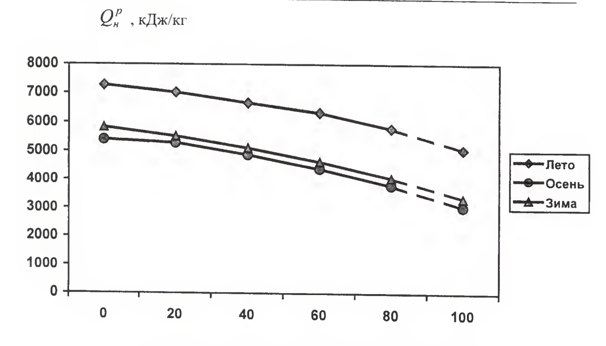
Таблица 3. Свойства ТБО г. Ижевска для летнего, осеннего и зимнего периодов, в зависимости от степени извлечения сортируемых фракций. Расчет сделан по среднему составу ТБО (см. табл.1)

Свойства ТБО		Степень извлечения сортируемых фракций, % от исходного содержания					
		0	20	40	60	80	100
Содержание углерода, $C^p_{общ}$, % масс	лето	20,4	20,1	19,2	18,6	17,4	15,8
	осень	16,8	16,3	15,5	14,4	13,2	11,6
	зима	17,7	17,1	16,2	15,2	13,9	12,3
Содержание водорода $H^p_{общ}$, % масс	лето	2,7	2,7	2,6	2,5	2,4	2,2
	осень	2,1	2,1	2,0	1,9	1,8	1,6
	зима	2,5	2,2	2,1	2,0	1,9	1,7
Содержание кислорода $O^p_{общ}$, % масс	лето	14,4	14,2	13,6	13,3	12,5	11,4
	осень	11,4	11,0	10,6	10,1	9,4	8,6
	зима	12,4	12,0	11,4	10,7	9,9	8,8
Содержание серы $S^p_{общ}$, % масс	лето	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
	осень	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	зима	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Содержание азота $N^p_{общ}$, % масс	лето	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
	осень	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6
	зима	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7

Влажность, $W_{общ}$, %.	лето	40,1	42,6	45,7	48,4	52,6	59,2
	осень	53,6	56,5	58,8	61,7	65,1	69,5
	зима	50,4	52,8	55,5	58,9	62,9	68,1
Зольность, $A^{р}_{общ}$, % масс.	лето	21,5	19,4	17,8	16,1	14,0	10,3
	осень	15,1	13,1	12,2	11,0	9,7	8,0
	зима	16,2	15,1	14,0	12,4	10,6	8,3
Зольность, $A^{с}_{общ}$, % масс.	лето	35,3	34,2	34,0	31,3	29,7	26,9
	осень	31,9	30,2	29,8	28,8	28,1	26,5
	зима	32,8	32,1	31,6	30,2	28,7	26,0
Удельная теплота сгорания, $Q^{р}_{н}$, кДж/кг раб. массы	лето	7273,6	7024,8	6671,3	6345,7	5799,8	5059,1
	осень	5404,7	5291,4	4883,5	4388,0	3796,0	3033,8
	зима	5832,0	5519,3	5116,3	4643,1	4059,6	3341,1
Удельная теплота сгорания, $Q^{с}_{н}$, кДж/кг. сух. массы	лето	14085,4	14132,0	14494,2	14680,6	15051,8	16343,3
	осень	15079,1	15421,8	15484,6	15593,9	15602,1	15703,6
	зима	14346,5	14535,0	14625,4	14933,9	15242,4	15821,4

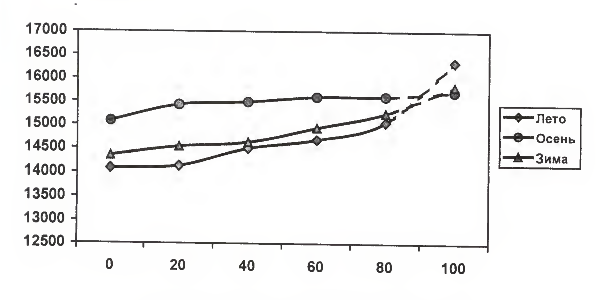
Из сделанных расчетов свойств ТБО в зависимости от степени извлечения сортируемых фракций, которые могут использоваться в качестве вторичного сырья видно, что содержание органического вещества и общая влажность ТБО в зависимости от степени извлечения фракций возрастают. При сортировке удельная теплота сгорания ТБО на рабочую массу снижается, за счет увеличения общей влажности, при этом удельная теплота сгорания на сухую массу ТБО несколько возрастает.

Из сделанного анализа свойств ТБО в зависимости от степени извлечения отдельных фракций, которые могут рассматриваться в качестве вторичного сырья, можно сделать вывод, что при сортировке ТБО ценность использования мусора в качестве топлива снижается. Удельная низшая теплота сгорания ТБО на рабочую массу после сортировки в зависимости от времени года меньше низшей теплоты сгорания каменного угля в 6-10 раз. Одновременно увеличивается ценность использования их в качестве материала для получения компостов за счет увеличения содержания органического вещества и общей влажности отходов, ускоряющей процессы ферментации ТБО. За счет увеличения доли влажных фракций при сортировке, также увеличивается общая плот-



Степень извлечения сорт. фракций, % от исх. сод.

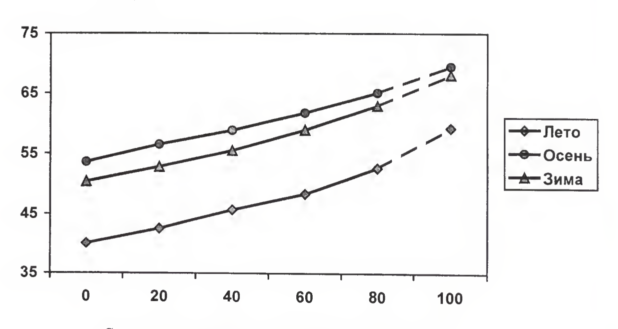
$Q_н^с$, кДж/кг



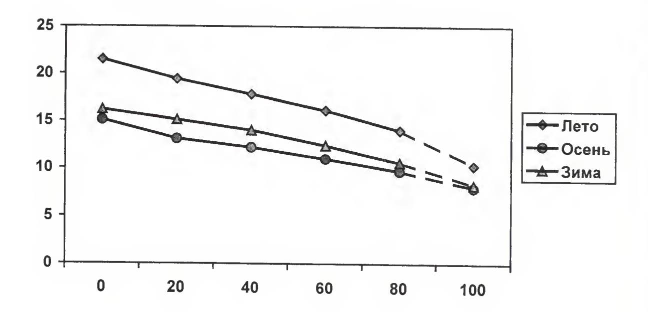
Степень извлечения сорт. фракций, % от исх. сод.

Рис.1. Зависимость удельной низшей теплоты сгорания на рабочую ($Q_н^р$) и сухую ($Q_н^с$) массу ТБО от степени извлечения сортируемых фракций





Степень извлечения сорт. фракций, % от исх. сод.



Степень извлечения сорт. фракций, % от исх. сод.

Рис.2. Приведены зависимости влажности и зольности от степени извлечения сортируемых фракций из ТБО

ность ТБО, что может снизить удельную площадь компостных площадок или полигонов ТБО для размещения 1 $м^3$ отходов.

При уменьшении значений теплоты сгорания ТБО снижается риск самовозгорания ТБО на полигонах захоронения. Возгорание полигонов, свалок ТБО является причиной загрязнения атмосферы и других объектов окружающей среды ПХДД/Ф , ПХБ и другими токсичными веществами [8,9]. Из табл.3 и рис.1 видно, что значение $Q_н^р$ в летний период, когда наибольшая вероятность возгораний полигонов ТБО, после сортировки снижается на 20-30% и приближается к значениям $Q_н^р$ для несортированных ТБО в осенне-зимний период.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пурим В.Р. Бытовые отходы. Теория горения, обезвреживания, топливо для энергетики. – М.: Энергоатомиздат, 2002. – 112 с.
2. Черп О.М., Винниченко В.Н. Проблема твердых бытовых отходов: комплексный подход. – М.: Эколайн, 1996.- 48 с.
3. Рихванова М. // Волна, 2000.- № 2.- С.26-35.
4. Комплексная промышленная переработка бытовых и промышленных отходов в г.Ижевске. Муниципальная целевая программа. – Ижевск: Администрация г.Ижевска, 1998.- 22 с.
5. Абрамов Н.Ф., Мирный А.Н. //Отчет по НИР.- М.: Академия коммунального хозяйства им. К.Д.Памфилова, 1990.- 30 с.
6. Короткин Е.М. // Тез.докл. конф. «Экологическая безопасность Урала», Екатеринбург, 2002.- Екатеринбург: «Урал-Принт», 2002.- С. 231-232.
7. Матвеева И.И. Энергетическое топливо. Характеристика и контроль качества./Справочник химика-энергетика.- М.: Энергия, 1972.-Т.3,- 216 с.
8. Юфит С.С. Мусоросжигатели – не решение проблемы удаления мусора // Волна, 2000.- № 2.- С.41-42.
9. Юфит С.С. Ядовитый смог над планетой.- М.: «Джеймс», 2000.- 40 с.

SUMMARY. Influence of extraction of sorted fractions on thermotechnical characteristics of municipal solid waste (MSW) is shown by the example of Izhevsk. Moisture, combustible and ash content in municipal solid waste in different seasons of the year, and also their morphological structure are estimated. Calculations of combustion heat of municipal solid are given. As a result of sorting properties of the received substratum of municipal solid waste change, that can affect the recycling by various ways.

УДК 532.613.5

МЕТОД РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

М.А.КОРЕПАНОВ

Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск, Россия

АННОТАЦИЯ. Предлагается метод расчета коэффициента поверхностного натяжения через теплофизические свойства вещества. Предлагаемый метод позволяет рассчитывать коэффициент поверхностного натяжения как неполярных, так и полярных жидкостей через учет дипольного момента их молекул. Показано хорошее совпадение результатов расчетов коэффициента поверхностного натяжения жидкостей с экспериментальными данными.

Поверхностное натяжение входит во многие уравнения физики, физической и коллоидной химии, в частности оно определяет капиллярное давление жидкости под искривленной поверхностью (уравнение Лапласа), давление насыщенного пара над искривленной поверхностью (уравнение Кельвина), работу образования критического зародыша при гомогенном образовании новой фазы (уравнение Гиббса) и т.д. В то же время основным способом определения коэффициента поверхностного натяжения остается эксперимент. При этом в [1] подчеркивается, что поверхностное натяжение большинства очень чувствительно к наличию примесей и поэтому измерения разных авторов даже одним методом дают неодинаковые значения σ для одних и тех же веществ. Кроме того, для большого количества веществ коэффициент поверхностного натяжения неизвестен или известен лишь в каком-то ограниченном интервале температур, что может быть связано с трудностью проведения экспериментальных исследований, например, для криогенных жидкостей или тугоплавких соединений.

В связи с этим актуально использование корреляционных зависимостей, позволяющих найти коэффициент поверхностного натяжения через другие свойства вещества, известные или легко определяемые.

Методы расчета коэффициента поверхностного натяжения рассмотрены в [2]. Так, Ван-дер-Ваальс, используя принцип соответственных состояний, предложил уравнение:

$$\sigma = kT_C^{1/3}P_C^{2/3}\left(1-\frac{T}{T_C}\right)^n , \qquad (1)$$

где k, n – универсальные константы, T_C, P_C – температура и давление в критической точке, а группа $\sigma/T_C^{1/3}P_C^{2/3}$ может рассматриваться как безразмерное поверхностное натяжение.

Еще одну корреляцию предложили Маклеод и Сагден, она связывает поверхностное натяжение с плотностями жидкости и ее пара:

$$\sigma^{1/4} = [P]\cdot(\rho_ж - \rho_п), \tag{2}$$

где $[P]$ – парахор, являющийся аддитивной функцией атомов и групп в молекуле и независим от температуры. В [2] приведены таблицы со структурными составляющими для парахора. Корреляция Маклеода-Сагдена может быть использована для углеводородов и их производных, но неприемлема для сильно поляризованных соединений (соединений с большим дипольным моментом), например, H_2O, HCN и т.п

Однако, наибольший интерес вызывают уравнения, связывающие коэффициент поверхностного натяжения с теплотой испарения (конденсации) вещества [3, 4]. Так в [3] для определения коэффициента поверхностного натяжения на поверхности раздела двух фаз α и β предлагается формула

$$\sigma = \frac{\Delta H + p^\alpha v^\alpha - p^\beta v^\beta + u_v^\beta\left(v^\alpha - v^\beta\right)}{v^\alpha}\cdot\frac{\Delta V}{A}, \tag{3}$$

где ΔH - теплота фазового перехода $\alpha \to \beta$, Дж/кг; v – удельный объем фазы, м^3/кг;

u_v^β - плотность потенциальной энергии взаимодействия молекул.

При допущении, что поверхностный слой является мономолекулярным и его плотность не изменена, а также $p^\beta v^\beta \approx RT >> p^\alpha v^\alpha$, $u_v^\beta \approx 0$, $v^\alpha/v^\beta << 1$ (фаза α - жидкость, β - газ) формула (3) в случае плоской поверхности может быть преобразована к следующему виду

$$\sigma = \frac{\Delta H_{конд} - RT}{v^\alpha}\cdot\frac{\Delta z}{z^\alpha}\tau, \tag{4}$$

где z^α – координационное число, показывающее количество соседних частиц или число межмолекулярных связей на молекулу в конденсированной фазе;

Δz - число недостающих соседей в поверхностном слое; τ - толщина монослоя.

Следует отметить, что формула (4) при принятых допущениях справедлива лишь вдали от критической точки вещества, и при ее использовании поверхностная энергия может иметь отрицательные значения при температурах близких к критическим.

В то же время получить формулу для вычисления свободной поверхностной энергии аналогичную (3, 4) можно из простых рассуждений. В соответствии с «энергетиче-

ским» определением поверхностного натяжения свободная энергия поверхности жидкости равна $\sigma \cdot S$, в то же время эта величина пропорциональна произведению количества молекул в поверхностном слое жидкости на потенциальную энергию взаимодействия молекул - $U(r)\cdot S / S_1(T)$, где $S_1(T)$ - площадь поверхности жидкости, приходящаяся на одну молекулу.

Тогда, приравнивая эти два выражения для поверхностной энергии

$$\sigma(T)\cdot S = \frac{S}{S_1(T)}U(r), \tag{5}$$

можно получить выражение для коэффициента поверхностного натяжения в виде

$$\sigma(T) = \frac{1}{S_1(T)}U(r), \tag{6}$$

где $U(r)$ - потенциальная энергия взаимодействия молекул.

Величина потенциальной энергии взаимодействия молекул является функцией температуры и рода вещества и может быть описана потенциалом Леннард-Джонса [2]. Однако, более простым способом оценки потенциальной энергии взаимодействия молекул, может быть, в соответствии с теорией Френкеля [5], формула

$$U(r) = \frac{\mu}{z^{\alpha}} \frac{\Delta U_{конд}}{N_A}, \tag{7}$$

где $\Delta U_{конд}$ - скрытая теплота испарения (конденсации), Дж/кг, которая может быть определена через теплоту испарения. Поскольку теплота испарения представляет собой сумму двух слагаемых:

$$\Delta H_{конд} = \left(U^{\beta} - U^{\alpha}\right) + \left(p^{\beta}v^{\beta} - p^{\alpha}v^{\alpha}\right), \tag{8}$$

первое из которых является разностью удельных внутренних энергий двух фаз или скрытой теплотой испарения (конденсации) $\Delta U_{èilä}$, а второе - работа увеличения удельного объема вещества, то, скрытая теплота испарения (конденсации) $\Delta U_{конд}$ может быть определена как

$$\Delta U_{конд} = \Delta H_{конд} - \left(p^{\beta}v^{\beta} - p^{\alpha}v^{\alpha}\right) \tag{9}$$

Энергия взаимодействия молекул в жидкости $U(r)$ в этом случае будет уменьшаться до нуля вслед за теплотой испарения при приближении к критической точке.

Площадь поверхности жидкости, приходящаяся на одну молекулу $S_1(T)$ может быть определена через эквимолярный радиус молекулы r_l, как

$$S_1(T) = \pi r_l^2, \tag{10}$$

где r_l определяется как

$$r_l = \left(\frac{3}{4\pi} v_l\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{\mu}{\rho(T) N_A}\right)^{\frac{1}{3}}, \tag{11}$$

а $v_l = \mu/(\rho(T) N_A)$ - объем жидкости, приходящийся на одну молекулу, м^3.

Таким образом, выражение для коэффициента поверхностного натяжения может быть записано в виде:

$$\sigma(T) = \frac{\mu}{z^\alpha} \frac{\Delta H_{конд}(T) - \left(p^\beta v^\beta - p^\alpha v^\alpha\right)}{N_A} \cdot \frac{1}{\pi\left(\frac{3}{4\pi}\frac{\mu}{\rho(T) N_A}\right)^{\frac{2}{3}}}. \tag{12}$$

В [4] для вычисления коэффициента поверхностного натяжения предлагается формула

$$\sigma = \frac{\Delta H_{конд}}{2\pi}\left(\frac{\mu\rho^2}{N_A}\right)^{\frac{1}{3}}, \tag{13}$$

аналогичная формулам (4, 12), отмечается качественное согласие результатов, вычисленных по формуле (13) с экспериментальными данными.

В табл.1 приведены результаты расчетов коэффициента поверхностного натяжения по формулам (4, 12, 13) в сравнении с известными экспериментальными данными для различных жидкостей [1, 6]. При использовании формулы (4) толщина монослоя была принята равной удвоенному эквимолекулярному радиусу $\tau = 2r_l$.

Из табл.1 видно, что для таких веществ как Ar, N_2, CH_4, C_6H_6, Na, Fe рассчитанные значения коэффициента поверхностного натяжения хорошо совпадают с известными справочными (экспериментальными) значениями. Наибольшую погрешность дает формула (4), что связано, во-первых, с допущениями, использованными в [3] при преобразовании формулы (3) в (4), а во-вторых, с тем, что поверхностный монослой может иметь структуру, отличающуюся от структуры всей жидкости. В результаты расчетов по формуле (13) вносится погрешность, связанная с тем, что в ней не учитывается координационное число жидкости (число соседних атомов), которое для различных веществ может составлять от 4 до 8 и более.

Однако, в [2, 4] отмечается, что существующие методы расчета поверхностной энергии (коэффициента поверхностного натяжения) дают большую погрешность для

Таблица 1. Сравнение методов расчета коэффициента поверхностного натяжения

Вещество	T, K	ρ, кг/м^3	ΔH, кДж/кг	σ, Дж/м^2			
				форму-ла 4	форму-ла 12	форму-ла 13	справ.
Аргон, Ar	87	1407.5	162.7	0.0152	0.0101	0.0132	0.0113
Азот, N_2	77	808.0	199.5	0.0114	0.0076	0.0099	0.00885
	90	746.3	173.8	0.0085	0.0060	0.0082	0.00616
Аммиак, NH_3	240	681.7	1369.8	0.0917	0.0613	0.0515	0.031
Вода, H_2O	373	958.13	2257.2	0.1774	0.1148	0.1084	0.0589
Метан, CH_4	109	466.0	509.88	0.0168	0.0112	0.0146	0.0137
Бензол, C_6H_6	355.2	825.7	393.94	0.0328	0.0219	0.0279	0.0212
	283	877.2	512.11	0.0462	0.0308	0.0378	0.03024
Натрий, Na	1159	739.0	3919.1	0.1992	0.1328	0.1717	0.1278
Железо, Fe	1811	7024	7502.0	2.4828	1.659	1.982	1.850
Хлорметан, CH_3Cl	250	915.9	428.42	0.0330	0.0221	0.0281	0.0120

полярных жидкостей, т.е. жидкостей, молекулы которых обладают большим дипольным моментом. Для подобных жидкостей коэффициенты поверхностного натяжения, вычисленные по формулам (4, 12, 13) имеют существенно завышенные значения по сравнению с экспериментальными данными, что видно из табл.1 (H_2O, NH_3, CH_3Cl).

Объяснение этому можно найти в природе вандерваальсовых сил, действующих между молекулами на далеких расстояниях:

1). Электрические силы между молекулами, обладающими постоянными электрическими диполями. Взаимодействие этого типа известно под именем ориентационного эффекта.

2). Силы, вызываемые взаимодействием индуцированных диполей – индукционный эффект.

3). Дисперсионный эффект, присущий всем газам.

Все эти три силы являются силами притяжения и в первом приближении могут рассматриваться как аддитивно складывающиеся центральные силы [5]. В табл.2 приведены все три составляющие молекулярных сил для некоторых веществ. Из нее видно, что чем больше дипольный момент молекулы, тем больший вклад в энергию молекулярного взаимодействия дает ориентационный эффект. А у молекул с очень малым ди-

Таблица 2. Три составляющие Вандерваальсовой энергии взаимодействия молекул

Вещество	Дипольный момент, Д	$U_{op} \cdot 10^{60}$, эрг	$U_{инд} \cdot 10^{60}$, эрг	$U_{дисп} \cdot 10^{60}$, эрг
CO	0,1	0,0034	0,057	67,5
HJ	0,5	0,35	1,68	3,82
HCl	1,1	18,6	5,4	105
NH_3	1,5	84	10	93
H_2O	1,8	190	10	47

польным моментом, например CO, или неполярных молекул или атомарных веществ, энергия взаимодействия определяется исключительно дисперсионным эффектом.

С другой стороны, в соответствии с основными принципами термодинамики, система, в данном случае - жидкость, стремится к состоянию с минимальной энергией, т.е. жидкость должна минимизировать свободную поверхностную энергию $F=\sigma S$ [9]. Этим можно объяснить и то, что капля жидкости принимает шарообразную форму – вещество стремится минимизировать площади поверхности, соответствующую своему объему. Кроме того, можно предположить, что в полярной жидкости молекулы в поверхностном слое ориентируются таким образом, чтобы уменьшить свободную поверхностную энергию за счет дипольного взаимодействия, т.е. ориентационного эффекта.

Для учета ориентационного эффекта в полярных жидкостях в [10, 11] используется потенциал Штокмайера, который может быть выражен через потенциал Леннард-Джонса и энергию дипольного взаимодействия молекул [10]. Использование потенциала Леннард-Джонса затруднено необходимостью знать глубину потенциальной ямы и «эффективное» межмолекулярное расстояние вещества. В то же время представляется возможным вместо потенциала Леннард-Джонса использовать значение энергии взаимодействия молекул определяемое выражениями (7, 9).

Таким образом, для расчета коэффициента поверхностного натяжения полярных жидкостей энергию взаимодействия молекул, вычисленную, например, по формуле (7) необходимо уменьшить на энергию дипольного взаимодействия молекул, значение которой равно:

$$U_{дип} = \frac{p^2}{4\pi\varepsilon_0 r^3} - \frac{3(\bar{r}p)(rp)}{4\pi\varepsilon_0 r^5}, \qquad (14)$$

где p – дипольный момент молекулы;

r – расстояние между молекулами, которое может быть принято равным удвоенному эквимолярному радиусу $2r_l$ (11).

Максимальное значение энергии дипольного взаимодействия достигается в случае встречного расположения диполей "+" к "-":

$$U_{дип} = \frac{p^2}{\pi\varepsilon_0 r^3} \qquad (15)$$

Таким образом, для расчета коэффициента поверхностного натяжения жидкостей возможно использование следующей формулы

$$\sigma(T) = \left(\frac{\mu}{z^\alpha} \frac{\Delta H_{конд}(T) + p^\alpha v^\alpha - p^\beta v^\beta}{N_A} - k \cdot \frac{p^2}{\pi\varepsilon_0 \cdot (2r_l)^3} \right) \cdot \frac{1}{\pi \cdot r_l^2}, \qquad (16)$$

где k – коэффициент, учитывающий тепловое движение молекул и удовлетворяющий условию $\lim\limits_{T \to T_{кр}} k = 0$.

В табл.3. приведены значения коэффициента поверхностного натяжения для некоторых полярных жидкостей в широком температурном диапазоне.

При расчете коэффициента поверхностного натяжения по формуле (16) коэффициент k был принят постоянным во всем температурном диапазоне и равным 1/3 для большинства веществ, кроме гидразина и оксида свинца.

Из формулы (15) следует, что величина поправки на дипольное взаимодействие зависит от дипольного момента молекул и межмолекулярного расстояния. Из таблицы видно, что для таких веществ как хлорбензол и анилин поправка дает уточнение коэффициента поверхностного натяжения примерно на 10% по сравнению с результатами по формуле (12). В то же время для аммиака и воды - на 50% и более при сравнимом дипольном моменте молекулы, что объясняется в первую очередь малостью молекул аммиака и воды по сравнению с хлорбензолом или анилином. Также можно отметить, что для глицерина и нитробензола поправка дает уточнение на 20-30%, это при сопоставимых размерах молекул последних с хлорбензолом и анилином объясняется вдвое большим дипольным моментом.

При этом следует отметить, что в работе [10], делается вывод о практически пренебрежимом влиянии ориентационного эффекта на поверхностное натяжение, что противоречит полученным результатам.

Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными [1, 6] показывает хорошее совпадение для различных веществ в широком диапазоне температур.

Таблица 3. Коэффициент поверхностного натяжения

Вещество	T, K	ρ, кг/м^3	ΔH, кДж/кг	Дипольный момент, Д	k	σ, Дж/м^2		
						форм. 3.20	форм. 3.23	справ.
Аммиак, NH_3	240	681.7	1369.8	1.50	1/3	0.06130	0.03510	0.03100
	284	625.7	1170.1	1.50	1/3	0.04900	0.02640	0.02340
Гидразин, N_2H_4	293	1004.0	1684.2	1.80	1/4	0.08361	0.06484	0.06670
	386.5	970.0	1397.0	1.80	1/4	0.06590	0.04817	0.04900
Вода, H_2O	273	999.87	2501.0	1.80	1/3	0.13859	0.07368	0.07565
	373	958.13	2257.2	1.80	1/3	0.11480	0.05790	0.05890
	473	864.9	1939.0	1.80	1/3	0.09234	0.04137	0.03768
	573	712.2	1403.0	1.80	1/3	0.05721	0.02034	0.01437
	623	574.5	722.1	1.80	1/3	0.02912	0.00335	0.00368
Хлорметан, CH_3Cl	250	915.9	428.4	1.90	1/3	0.02210	0.01089	0.01200
Метанол, CH_3OH	273	810.0	1210.0	1.70	1/3	0.05133	0.03571	0.02450
	373	714.0	1030.0	1.70	1/3	0.03867	0.02602	0.01570
Глицерин, $C_3H_8O_3$	293	1260.0	968.8	3.00	1/3	0.08226	0.06479	0.06300
	423	1155.0	1313.6	3.00	1/3	0.05671	0.04160	0.04880
Этиловый эфир, $C_2H_5OC_2H_5$	303	701.9	353.8	1.30	1/3	0.01729	0.01551	0.01580
	423	517.9	215.6	1.30	1/3	0.00828	0.00721	0.00310
Хлорбензол, C_6H_6Cl	405	980.0	324.9	1.60	1/3	0.02295	0.02061	0.02070
Нитробензол, $C_6H_5NO_2$	293	1203.0	678.0	3.10	1/3	0.06047	0.04982	0.04390
	483	1100.0	374.0	3.10	1/3	0.02956	0.02038	0.02360
Анилин, $C_6H_5NH_2$	457	875.0	448.0	1.60	1/3	0.02757	0.02491	0.02400
Оксид углерода, CO	81.5	789	215.8	0.10	1/3	0.00811	0.00797	0.00800
Оксид железа, FeO	1647	4600	6742.2	4.70	1/3	1.22979	0.66822	0.58500
Оксид свинца, PbO	1159	7600	1055.4	4.67	1/2	0.40399	0.11367	0.13200

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физические величины: Справочник / А.П.Бабичев, Н.А.Бабушкина, А.М.Братковский и др. Под ред И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова. - М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
2. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие / Пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. - 3-е изд., перераб. и доп. - Л.: Химия, 1982. - 592 с.
3. Русанов А.И. О связи между теплотой испарения и поверхностной энергией. - Докл. АН СССР. 1981. Т. 261, № 3. С. 700-703.
4. Матюхин С.И., Фроленков К.Ю., Антонов О.Н., Игошин В.М. Поверхностное натяжение и адгезионные свойства тонкопленочных покрытий // Пленки и покрытия. Труды 6-й Международной конференции «Пленки и покрытия - 2001». – Спб.: Изд. СПбГТУ, 2001. – С.577-581.
5. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. – М.: Государственное энергетическое издательство, 1948. – 340 с.
6. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.:Наука, 1972. – 720 с.
7. Тепло- и массообмен. Теплотехнический эксперимент: Справочник/ Е.В.Аметистов, В.А.Григорьев, Б.Т.Емцев и др.; под общ.ред. В.А.Григорьева и В.М.Зорина. – М.: Энергоиздат, 1982. – 512 с.
8. Вукалович М. П., Новиков И. И. Термодинамика. – М.: Машиностроение, 1972. – 672 с.
9. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Высшая школа, 1964. – 248 с.
10. Talanquer V., Oxtoby D.W. Nucleation in dipolar fluids: Stockmayer fluids // J.Chem.Phys., 99(6), 1993. – pp. 4670-4679.
11. Самсонов В.М., Базулев А.Н., Сдобняков Н.Ю. О поверхностном натяжении малых объектов // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские чтения, 2002. Приложение к спецвыпуску № 10. – С. 267 – 271.

SUMMARY. An equation for surface tension calculation using thermophysical properties of matter is proposed. A correction for surface tension calculation of polar liquid using dipole moment of molecule is added. A good coincidence of calculations for polar and non-polar liquid with experimental data is shown.

КЛАСТЕРЫ, КЛАСТЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ

УДК 544.344.01

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ КЛАСТЕРОВ NB_2-NB_5 И СОСТАВА ЖИДКОГО НИОБИЯ С УЧЕТОМ ИХ СУЩЕСТВОВАНИЯ

Г.К. МОИСЕЕВ

Российская академия наук, Уральское отделение, ГУ Институт металлургии, Россия, Екатеринбург

АННОТАЦИЯ. С использованием данных молекулярной динамики и известных расчетных методов оценены термодинамические свойства метастабильных конденсированных кластеров Nb_2 – Nb_5; с учетом атомов и кластеров методами термодинамического моделирования рассчитаны составы жидкого ниобия при 2800-5300 К; Т и ΔН кипения.

Изучение состава расплавов индивидуальных ЩМ, Al, Si и их смесей показало, что в них, кроме атомов, существуют "малые" метастабильные кластеры, в том числе самоассоциаты [1-3]. Известны термодинамические данные для моноатомных конденсированной и газовой фаз ниобия [4]; равновесных характеристик метастабильных самоассоциатов ниобия нами не обнаружено.

Целями настоящей работы являлось: - оценка термохимических свойств и термодинамических функций некоторых метастабильных "малых" кластеров ниобия; - расчет состава жидкого ниобия в широком интервале температур с учетом атомов и "малых" кластеров; Т и ΔН кипения модельного расплава-раствора ниобия.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФУНКЦИИ

Для определения величин ΔH^0_{298} (СЭО) конденсированных кластеров использовали средние энергии связей между атомами в изолированных кластерах ниобия ($|E_b|$, эВ/атом), полученные для $k{*}Nb_n$ с $n = 2\div23$ методами молекулярной динамики [5]. Расчеты проводили по соотношению [6]

$$\Delta H^0_{298}(k{*}Nb_n) \approx 59401 \cdot n \cdot |E_b|\ (Nb_n),\ \text{Дж/моль}, \qquad (1)$$

и получили зависимость

$$\Delta H^0_{298}\ (k{*}Nb_n) \approx -33.984 + 30.179 \cdot n,\ кДж/моль, \qquad (2)$$

со средним отклонением ±1.55%. Анализ (2) показал, что СЭО кластеров могут изменяться в пределах 26.4 (n = 2) ÷705 (n=23) кДж/моль. Для последующих исследований использовали СЭО ($k{*}Nb_n$) с n = 2÷5, т.е. минимальные по величине энергетики образования самоассоциаты.

Для расчетов СЭО конденсированных кластеров использовали также соотношение [6]

$$\Delta H^0_{298}\ (k{*}Nb_n) \approx 59401 \cdot n \cdot |E_b|(C_n) \cdot \frac{ЭО(Nb)}{ЭО(C)},\ Дж/моль, \qquad (3)$$

где $|E_b|(C_n)$ взято по данным [7], а величины электроотрицательностей (ЭО) по [8].

Исходные величины $|E_b|(Nb_n)$, СЭО кластеров с n = 2÷5, рассчитанные по (1) и (3) приведены в табл. 1. Среднеарифметические величины СЭО приняты за достоверные. Остальные термохимические характеристики рассчитаны с использованием известных данных для $k{*}Nb_1$ [4] и апробированных методов расчета [9, 10].

Принятые за достоверные характеристики и температурные зависимости приведенной энергии Гиббса даны в табл. 2.

Сведений о существовании летучих самоассоциатов ниобия нам не обнаружено. Поэтому компьютерные эксперименты выполнены с привлечением только конденсированных "малых" кластеров ниобия.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ (ТМ)

Выполнено с использованием методологии ТМ [11], пакета АСТРА.4 с БД АСТРА.BAS [12]. Исходное рабочее тело "99 масс % Nb +1 масс % Ar"; расчеты выполняли при 2800 – 5300 К с шагом 100° (в области 5100-5300 К с шагом 10°), общем давлении $9.8066 \cdot 10^{-2}$ МПа. Для описания расплава использовали модель идеального раствора продуктов взаимодействия (ИРПВ) [11], апробированную при исследовании расплавов щелочных металлов [1]. В составе ИРПВ учитывали присутствие $[Nb_1]$÷$[Nb_5]$; в составе газовой фазы $\{Nb_1\}$, $\{Ar\}$, $\{Ar^{+1}\}$ и е-газ.

Таблица 1. Величины $|E_b|$ для $k{*}(Nb_2 - Nb_5)$ и расчетные значения их СЭО

n	$|E_b|$, эВ/атом, [5]	СЭО, кДж/моль		
		(1)	(3)	среднее
2	~2.22	26.374	24.71	25.542 ±0.832
3	~3.03	53.995	58.16	56.077 ±2.082
4	~3.74	88.864	80.6	84.732 ±4.132
5	~3.96	117.614	106.45	112.032±5.582

Таблица2. А. Принятые за достоверные термохимические характеристики метастабильных конденсированных самоассоциатов Nb_2 - Nb_5

Кластер	ΔH^0_{298}, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(К·моль)	$H^0_{298} - H^0_0$ кДж/моль	$T_{пл.}$, К	$\Delta H_{пл.}$, кДж/моль	$C_p=a+b\cdot10^{-3}\cdot T+c\cdot10^5\cdot T^{-2}+d\cdot10^{-6}\cdot T^2$, Дж/(К·моль)				C_P при $T\geq T_{пл.}$, Дж/(К·моль)
						a	b	c	d	
k* Nb_2	25.542±0,832	72.8	10.44	2750	53.8	56.22	-6.2	-5.18	5.92	67.0
k* Nb_3	56.077±2.08	109.2	15.66	2750	80.70	84.33	-9.3	-7.77	8.88	100.5
k* Nb_4	84.732±4.132	145.6	20.88	2750	107.60	112.44	-12.4	-10.36	11.84	134.0
k* Nb_5	112.032±5.582	182.0	26.10	2750	134.50	140.55	-15.5	-12.95	14.80	167.5

В. Коэффициенты полинома приведенной энергии Гиббса (Дж – моль - К)

Кластер	Интервал, К	$\Phi=\varphi_1+\varphi_2\cdot\ln x+\varphi_3\cdot x^{-2}+\varphi_4\cdot x^{-1}+\varphi_5\cdot x+\varphi_6\cdot x^2+\varphi_7\cdot x^3$, ($x=T\cdot10^{-4}$,K)						
		φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7
k* Nb_2	298-2750	212.763	56.2201	-0.00259	0.782875	-31	98.6688	0
	2750-6000	240.833	67.0001	0	-3.41109	0	0	0
k* Nb_3	298-2750	319.145	84.3301	-0.003885	1.7431	-46.5001	148.003	0
	2750-6000	361.25	100.5	0	-5.11664	0	0	0
k* Nb_4	298-2750	425.526	112.44	-0.00518	1.56575	-62.0001	197.338	0
	2750-6000	481.667	134	0	-6.82218	0	0	0
k* Nb_5	298-2750	531.964	140.55	-0.006425	1.95383	-77.5001	246.672	0
	2750-6000	602.139	167.5	0	-8.53072	0	0	0

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав модельного расплава показан на рисунке. Жидкий ниобий содержит атомы и "малые" кластеры. При всех температурах наблюдается иерархия их содержаний: $x[Nb_1] > x[Nb_2] > x[Nb_3] > x[Nb_4] > x[Nb_5]$, т.е. вероятность образования и существования названных частиц уменьшается в той же последовательности. Особый интерес вызывает изменение содержания частиц с ростом температуры, где выявляются заслуживающие внимания особенности. Рассмотрим "поведение" кластеров. Рост температуры со-

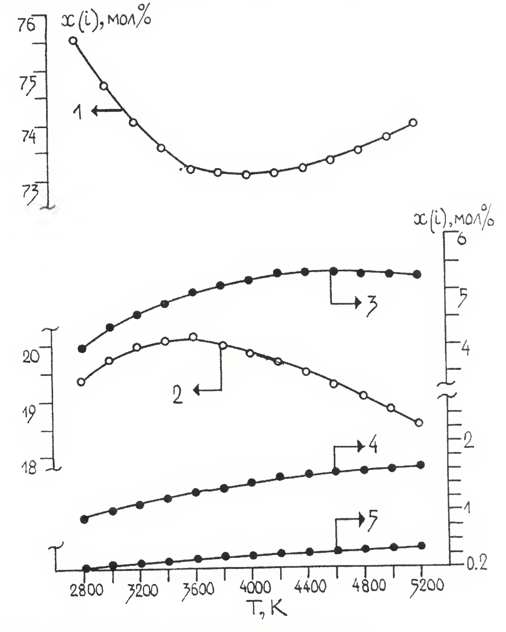


Рис. Состав модельного расплава ниобия согласно ТМ.
$1 - x[Nb_1]$, $2 - x[Nb_2]$, $3 - x[Nb_3]$, $4 - x[Nb_4]$, $5 - x[Nb_5]$

провождается увеличением x[Nb_5] и x[Nb_4] во всем интервале температур до 5200 К; x[Nb_3] до ~4600 К и x[Nb_2] до ~3600 К. затем при 4600-5200 К x[Nb_3] уменьшается на ~0.1 мол %; при 3600-5200 К x[Nb_2] уменьшается на ~1.5 мол %.

Атомная составляющая расплава, - x[Nb_1], -2800 – 3800 К (4000 К) уменьшается от 75.55 до ~ 73.0 мол. %, что объясняется ростом содержания кластеров. При 4000 – 5200 К x[Nb_1] растет от 73 % до 74 %. Увеличение содержания [Nb_1], по-видимому, связано с диссоциацией кластеров [Nb_2] и [Nb_3] по реакциям:

$$[Nb_2] = 2[Nb_1], \quad (4)$$

$$[Nb_3] = 3[Nb_1]. \quad (5)$$

Из табл. 1 следует, что $|E_b|$ [Nb_5] : $|E_b|$ [Nb_4] : $|E_b|$ [Nb_3] : $|E_b|$ [Nb_2] = 1.784:1.685:1.365:1. Поскольку исследования выполнены при высоких температурах, то обменная энергия (или энергия взаимодействия) между частицами в расплаве ниобия является значительной и при определенных температурах будет превышать средние энергии связей между атомами в кластерах. Это является наиболее вероятной причиной реализации в первую очередь превращений (4) и (5). Сопоставление температур начала диссоциации кластеров (начала уменьшения x [Nb_2] и x [Nb_3] по рис.). T_g[Nb_3] / T_g [Nb_2] = 4600 / 3600 = 1.278 коррелирует с отношением $|E_b|$ [Nb_3] / $|E_b|$ [Nb_2] = 1.365. Поэтому в первую очередь наблюдается диссоциация по схеме (4) и по мере последующего роста температуры – по схеме (5) (кривые 2 и 3 рисунка). Поскольку "прочность" кластеров [Nb_4] и [Nb_5] значительно выше, чем [Nb_2] и [Nb_3], то в изученном интервале температур "пороговые" величины обменной энергии в расплаве не достигаются, и не наблюдается уменьшения содержания этих частиц.

Термодинамическая возможность превращений (4) и (5) подтверждается оценкой величин их ΔG_R (табл. 3).

Расчетная температура кипения равна 5190 ± 10° К, ΔH кипения ≈ 662 кДж/моль. По данным [8, 13] T кипения равна 5115 и 5136 К, соответственно, и ΔH кипения = 683.7 кДж/моль [8].

Таблица 3. Оценка величин ΔG реакций (4) и (5)

Реакция	ΔG , Дж/моль [Nb_1], при T, К			
	298	3000	3600	5000
[Nb_2] = 2[Nb_1]	38,2	-192,5	-2000	-9240
[Nb_3] = 3[Nb_1]	39,0	-198,0	-6760	-10560

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По-видимому, впервые оценены термодинамические свойства и функции конденсированных метастабильных кластеров Nb_{2-5}. Рассчитан состав модельного расплава ниобия, содержащий атомы и кластеры, при 2800-5300 К, Р = $908066 \cdot 10^{-2}$ МПа в исходной среде Ar; Т и ΔН кипения расплава. Обсуждены зависимости содержания частиц в расплаве от температуры. Расчетные характеристики кипения хорошо согласуются со справочными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы исследований Президиума РАН "Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов"; РФФИ (проект № 04-03-33109).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Системы жидкий щелочной металл-газовая фаза с учетом метастабильных "малых" кластеров. - Екатеринбург: Изд-во УрО РАН. 2005.- 184 с.
2. Моисеев Г.К., Ильиных Н.И., Куликова Т.В. Оценка термодинамических свойств метастабильных конденсированных кластеров Al_2, AlSi, Al_4Si_4; изучение расплавов с учетом кластера Al_2 // Труды XI Российской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов" – Челябинск: Изд. ЮУрГУ. 2004. Т.2. С.22-25.
3. Моисеев Г.К., Ильиных Н.И., Куликова Т.В., Ватолин Н.А. Термодинамические исследования в системе жидкий кремний-Ar с учетом существования кластеров Si_2 – Si_4 //Доклады РАН. 2004. Т.398. N4. С.498-501.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник под ред. В.П. Глушко. Т.IV. -М.: Наука. 1982.-560с.
5. Vijay Kumar, Yoshiyki Kawazoe at all. Atomic and electronic structures of niobium clusters //Phys. Review B. 2002. V.65. P.125403/1-125403/11.
6. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Оценка стандартной энтальпии образования (СЭО) метастабильных "малых" самоассоциатов углерода и некоторых металлов //Доклады РАН. 2003. Т.392. N5. С.653-656.
7. Елесин В.Ф., Дегтяренко Н.Н., Опёнов Л.А. Ансамбли метастабильных кластеров из элементов, не образующих конденсированного вещества в нормальных условиях //Инженерная физика. 2002. N3. С.2-35.
8. Свойства элементов. Справочник. Т.1. Под ред. М.Е. Дрица. -М.: Изд. Металлургия. 1997.- 432с.

9. G.K. Moiseev and J. Sestak. Some calculations methods for estimation of thermodynamical and thermochemical properties of inorganic compounds //Prog. Crystal Growth and Charact. 1995. V.30. P.23-81.
10. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). –Екатеринбург: Изд. УрО РАН. 1997. –230с.
11. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. – Челябинск. Изд. ЮУрГУ. 1999. –256с.
12. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. - М.: Металлургия. 1994.-353с.
13. Yokokawa H. Tables of Thermodynamic Properties of Inorganic Compounds //J. Nat. Chem. Lab. Ind. 1988. V.83. P.27-121.

SUMMARY. The thermodynamic properties for metastable condensed clusters Nb_2 - Nb_5 were estimated with the use of molecular dynamic data and known calculation methods. With the help thermodynamic simulation methodology the composition of liquid niobium at $P = 9.8066 \cdot 10^{-2}$ MPa, T = 2800-5300 K taken into account the atoms and clusters existance was calculated, as well as T and ΔH boiling.

УДК 621.385.833

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ РАЗРЫВА «ШЕЙКИ» ЗАГОТОВКИ ЗОНДИРУЮЩЕЙ ИГЛЫ СТМ ПРИ ЕЕ ИЗГОТОВЛЕНИИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

А.М.ЛИПАНОВ, Е.Ю.ШЕЛКОВНИКОВ, А.В.ТЮРИКОВ, Д.В.ГУДЦОВ

Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск, Россия
E-mail: ipm@udman.ru

АННОТАЦИЯ. В статье рассмотрена полученная с применением метода молекулярной динамики модель формирования острия зондирующей иглы СТМ. Приведены результаты исследования влияния силы тяжести нижней части заготовки иглы на характер разрыва ее «шейки» с целью получения атомарных микровыступов в области разрыва.

ВВЕДЕНИЕ

Современная туннельная микроскопия является одним из немногих методов исследования поверхности, позволяющим производить неразрушающий контроль ее параметров с атомным разрешением. Для получения предельной разрешающей способности сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) его зондирующая игла (ЗИ) должна иметь атомарную остроту. Известно, что при изготовлении ЗИ (например, методами химического или электрохимического перетравливания проволоки-заготовки) в месте разрыва «шейки» заготовки существует вероятность образования микровыступов, имеющих размеры ~20-200 Å. Поэтому актуальной является задача создания методик, позволяющих заострять подобные микровыступы до атомарно острого состояния.

В настоящее время наиболее перспективными методами заострения микровыступов являются полевые методы [1,2]. Они обладают тем преимуществом, что с их помощью можно изготавливать атомарно острые ЗИ непосредственно в условиях СТМ (in situ). Это означает, что для контроля остроты ЗИ не применяются методики, использование которых сопряжено со значительными экспериментальными трудностями и затратами (например, обеспечение высокого вакуума, низких температур и т.д). Недос-

татком такого подхода является то, что полевое заострение ЗИ происходит «вслепую», поскольку экспериментатор не обладает точными данными о наличии и свойствах микровыступов, формирующих атомное пространственное разрешение СТМ.

Поэтому для создания и улучшения методик атомарного заострения ЗИ in situ необходима информация о характере образования и точной топологии микровыступов, образующихся на «изломе» заготовки ЗИ. Кроме того, необходимыми являются рекомендации для усовершенствования методов изготовления ЗИ, имеющих микровыступы оптимальной для последующего заострения формы.

При изготовлении ЗИ методами химического или электрохимического травления в растворе электролита реакция проходит однородно по всей поверхности погруженной части проволочной заготовки, за исключением мениска на поверхности электролита, где реакция протекает быстрее. В итоге в этой области заготовки образуется «шейка», диаметр которой постепенно уменьшается, и в результате нижняя часть заготовки отрывается. Задачей данного исследования является изучение влияния силы тяжести на характер разрыва «шейки» заготовки ЗИ СТМ, а также на формирование микровыступов на месте излома.

МОДЕЛЬ ЗИ СТМ

В качестве метода исследования был использован метод молекулярной динамики. Его применение обусловлено уникальностью, позволяющей исследовать поведение сложных систем, состоящих из сотен тысяч атомов. С другой стороны, моделирование подобных кластеров имеет недостатки, выражающиеся: во-первых, в применении методов классической физики (а не квантовой механики, что потребовало бы огромных вычислительных мощностей), а во-вторых, в использовании исключительно эмпирических параметров. Тем не менее, молекулярно-динамические исследования имеют существенное значение при исследовании свойств кластерных материалов [3,4].

В молекулярно-динамических расчетах будущие положения и скорости атомов определяются их текущими скоростями и положениями. При этом сила, действующая на i -й атом, определяется градиентом потенциальной энергии:

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i}, \qquad (1)$$

где V – функция потенциальной энергии; r_i – положение i -го атома. Поведение системы из N атомов определяется при помощи системы дифференциальных уравнений:

$$m_i \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} = -\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i}, \qquad (2)$$

где m_i – масса *i*-го атома; $i = 1...N$.

Для исследования процессов разрыва «шейки» заготовки ЗИ необходимы изучение и анализ деформации и разрыва кластера, моделирующего область разрыва под действием силы тяжести. В качестве объекта моделирования использовался кластер из 19949 атомов вольфрама, расположенных в его кристаллической решетке (рис. 1). Предполагается что, заготовка состоит из «шейки», а также верхней и нижней массивных частей, схематично представленных на рис.2. При этом масса «шейки» является пренебрежимо малой по сравнению с массой нижней части. Поэтому вес $M\vec{g}$ нижнего основания является единственным параметром (в рассматриваемых условиях), влияющим на процесс разрыва «шейки» заготовки. Это предположение является вполне обоснованным, так как при электрохимическом травлении (например, в «петлевом» отрицательном электроде, заполненном электролитом [5]) наиболее интенсивное утоньшение проволоки-заготовки происходит именно в области ее «шейки». Поэтому сила тяжести, обусловленная весом нижней части заготовки, при моделировании распределяется на атомы «шейки», что обеспечивает ее деформацию и, в конечном итоге, разрыв в наиболее тонком месте.



Рис.1. Кластер «шейки» заготовки из 19949 атомов вольфрама

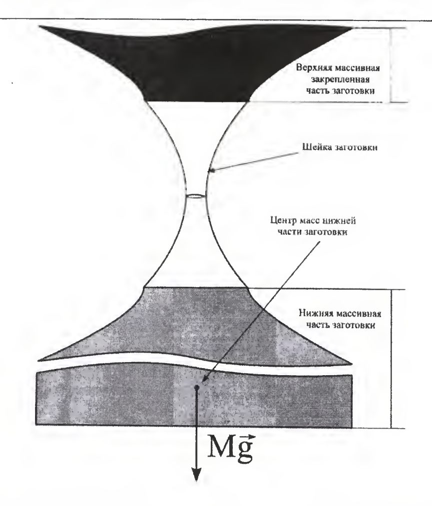


Рис. 2. Схематичное изображение заготовки зондирующего острия СТМ в момент разрыва

Известно, что малоразмерные металлические объекты (кластеры) обладают структурой, несколько отличающейся от структуры кристаллических металлов. При этом существенность отличий зависит от размеров кластера[6,7]. Атомы «шейки», изначально располагавшиеся в ячейках кристаллической решетки вольфрама, смещаются из них, занимая новые положения, отвечающие принципу наименьшего действия. Поэтому исследования разрыва «шейки» заготовки должны предваряться расположением ее атомов в равновесные положения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для моделирования разрыва «шейки» заготовки ЗИ СТМ методом молекулярной динамики использовался программный пакет NAMD, созданный в Иллинойском университете (США) . NAMD хорошо зарекомендовал себя при расчетах динамики кластеров и ультрадисперсных частиц, состоящих из большого числа атомов [8]. Такие опциональ-

ные возможности как, например, расчет молекулярной динамики при наличии термостата, возможность оптимизации геометрии кластера путем минимизации энергии, определение различными способами действующих на атомы сил, а также бесплатное распространение (freeware) и открытость кода делают пакет NAMD оптимальным инструментом для исследования разрыва «шейки» заготовки ЗИ СТМ.

Действие силы тяжести на «шейку» заготовки моделировалось следующим образом.

1. Производилась оптимизация геометрических положений атомов «шейки» путем минимизации энергии.

2. При помощи экспериментальных данных рассчитывался вес $M\vec{g}$ нижней части заготовки (рис.2), которым (путем перераспределения на отдельные атомы) нагружалась «шейка» (при этом атомы ее верхней части считались неподвижно закрепленными).

3. Выполнялось молекулярно-динамическое моделирование разрыва «шейки» заготовки.

При расчетах использовались следующие эмпирические данные: длина нижней части заготовки $l = 0.2$ см; радиус цилиндрической нижней части заготовки $R = 0.002$ см; плотность вольфрама $\rho = 19.3$ г/см^3. При этом сила, действующая на атом «шейки», вычислялась согласно выражения:

$$\vec{F} = \frac{\rho\pi R^2 l\vec{g}}{N}, \tag{3}$$

где N – число «незакрепленных» атомов «шейки»; $\vec{g}$ – ускорение свободного падения.

Потенциал межатомного взаимодействия Леннарда-Джонса определялся как:

$$V_{LJ} = \sum_{i,j}\left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{\ 12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{\ 6}}\right];$$
$$A_{ij} = \left(\frac{r_i^*}{2} + \frac{r_j^*}{2}\right)^{12}\sqrt{\varepsilon_i\varepsilon_j}; \tag{4}$$
$$B_{ij} = 2\left(\frac{r_i^*}{2} + \frac{r_j^*}{2}\right)^{6}\sqrt{\varepsilon_i\varepsilon_j},$$

где r_i^* – расстояние между атомами типа *i*, на котором потенциальная энергия их взаимодействия минимальна; ε_i – глубина потенциальной ямы для двух атомов типа *i*. При

этом значения эмпирических параметров для вольфрама принимались равными: $r_i^* = 1.650$ Å; $\varepsilon_i = 0.150$ ккал/моль [8].

Сила, обусловленная весом нижней части заготовки и вычисленная согласно выражения (3), оказалась равной $1.75 \cdot 10^{-1}$ ккал/(моль·Å). Будучи приложенной к атомам «шейки», она оказалась *недостаточной* для ее разрыва. Более того, численные эксперименты показали, что для разрыва «шейки» необходимы силы, примерно на порядок превышающие вес нижней части заготовки ЗИ СТМ (возникающие, например, при удлинении и утяжелении нижней части). При этом микротопография области такого разрыва заготовки ЗИ представлена на рис. 3.

Таким образом, можно сделать вывод, что разрыв «шейки» заготовки ЗИ СТМ при ее изготовлении методом электрохимического травления невозможно объяснить лишь действием силы, обусловленной весом нижней части заготовки. Природа этого процесса более сложна, так как требует учета сил значительно больших, чем вес этой нижней части. Такие силы действительно присутствуют в момент разрыва. Они обусловлены колебаниями нецентрированной нижней части заготовки, а также ее колебаниями под действием ударов молекул раствора электролита, находящихся в постоян-



Рис. 3. Микротопография кончика ЗИ СТМ, образованной в результате разрыва «шейки» заготовки (вид снизу)

ном тепловом движении. Эти колебания становятся весьма значительными при сильном (~100 Å) утоньшении «шейки» заготовки. В целом, процесс формирования острия ЗИ можно считать следствием воздействия таких сил и силы тяжести нижней части заготовки, приводящих к совместному процессу излома и разрыва «шейки» заготовки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fink. H.W. // IBM J. Res. Develop.- 1986.- V. 30.- P. 461.
2. Мюллер Э.В., Цонг Т.Т. Полевая ионная микроскопия. Полевая ионизация и испарение.- М: Наука, 1980.- 224 с.
3. Zavodinsky V.G., Kuyanov I.A., .Holavkin N. Soft Elastic Behavior of Nanometer Silicon Particles: Computer Simulation // Physics of Low-Dimentional Structures.- 1999. - V9/10.- P.49.
4. Михайленко Е.А., Заводинский В.Г. Теоретическое исследование энергетических характеристик различных структурных форм углерода // Сб. науч. тр. 3-го межд. симп. «Химия и химическое образование».- Владивосток, 2003.- С.160-161.
5. Елинсон М.И., Васильев Г.Ф. Атоэлектронная эмиссия. – М.: ГИФМЛ, 1958. - 272с.
6. Соколов В.И., Топологический дизайн кластерных структур // ЖВХО им. Д.И. Менделеева.- 1987.- Т. 32.- №1.- С. 19-24.
7. Словохотов Ю.Л., Стручков Ю.Т. Архитектура кластеров // ЖВХО им. Д.И. Менделеева.- 1987.- Т. 32.- №1.- С. 11-19.
8. Skeel R., Bhandarkar M., Phillips J., et al. NAMD2: Greater scalability for parallel molecular dynamics // Journal of Computational Physics.- 1999.- V. 151.- P. 283-312.
9. Kollman P. et al. AMBER, a computer program for applying molecular mechanics, normal mode analysis, molecular dynamics and free energy calculations to elucidate the structures and energies of molecules // Comp. Phys. Commun.- 1995.- V. 91.- P. 1-41.

SUMMARY. The model of forming the edge of STM tips obtained using the molecular dynamics methods is observed in this paper. Results of studying the influence of weight of the bottom part of the tip to the manner of breaking the «neck» of the tip are given in order to obtain the atomic microirregularities in breaking area.

УДК 622.276.72

МАГНЕТИЗМ НЕФТИ И ОМАГНИЧИВАНИЕ ЕЕ ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

В.И. БОРОДИН, А.Д. ХРУЩЕВ, А.В. ЗИНИН*, Е.Н. ТАРАСОВ*

ЦНТ "Лантан", Ижевск, Россия
*Уральский государственный университет, Екатеринбург, Россия

АННОТАЦИЯ. Приведены результаты исследований воздействия постоянного магнитного поля на флюид нефть плюс вода с целью построения эффективных магнитных устройств. Показано, что применение магнитной обработки позволяет существенно уменьшить образование отложений на стенках насосно-компрессорных труб, и увеличить срок работы скважин.

Совершенствование техники и технологии добычи нефти повышенной вязкости является одной из наиболее актуальных задач нефтедобывающей отрасли. Сложность в решении этой проблемы заключается в многообразии разрабатываемых объектов и месторождений, характеризующихся высоким содержанием асфальтосмолопарафиновых (АСП) компонентов в добываемом продукте. При подъеме такого продукта и его охлаждении происходит интенсивное отложение этих асфальтосмолопарафиновых составляющих, прежде всего на стенках насосно-компрессорных труб (НКТ). Для восстановления эффективности таких скважин необходима механическая чистка или горячая промывка.

Еще в 1960 г. показали, что магнитная обработка позволяет уменьшить отложения не только солей жесткости, но и существенно уменьшить образование асфальтасмолопарафиновых отложений (АСПО) [1]. Позже было показано, что магнитная обработка жидкостей существенно меняет их коррозионную активность (см. например[2])

К концу прошлого века научно-производственные предприятия ряда городов России начали выпускать устройства для магнитной обработки жидкости, в том числе и нефти при ее добыче и транспортировке [3]. К настоящему времени вопросам воздействия магнитного поля на добываемую нефть посвящено достаточно большое количество научно-технических публикаций [4-8]. Преимущественная часть их касается практического использования магнитных систем. При этом отмечаются высокие показатели данного способа обработки нефти. Эффективность находится на уровне лучших традиционных средств при значительно меньшей стоимости (в десятки раз). Устройства способны работать длительный период, совпадающий со сроком службы НКТ, и без затрат

в процессе эксплуатации. Особо следует отметить экологическую чистоту магнитного способа обработки нефти.

Механизмы же воздействия магнитного поля на добываемый флюид изучены крайне слабо.

В отделе магнетизма твердых тел НИИ физики и прикладной математики Уральского госуниверситета совместно с ЦНТ «ЛАНТАН», проводятся работы по изучению механизмов воздействия постоянного магнитного поля на флюид нефть плюс вода с целью построения эффективных магнитных устройств для различных типов нефти.

Напомним, что основными компонентами отложений на внутренней поверхности НКТ являются сера, парафин, асфальтены и смолы. В пласте и призабойной зоне скважины при достаточно высокой температуре они как бы растворены в основных углеводородных составляющих нефти и равномерно распределены по объему нефтеводяной эмульсии. При подъеме нефти по НКТ уменьшается ее температура и на каком-то уровне она опускается до температуры кристаллизации этих компонентов. Естественно, что, прежде всего, температура кристаллизации достигается у стенок НКТ, поэтому на внутренней поверхности НКТ и появляются зародыши кристаллизации.

Прежде чем говорить о влиянии магнитного поля на нефть, попытаемся определить, с какими в магнитном отношении компонентами продукта мы имеем дело. Измерение магнитной восприимчивости χ ряда нефтей Удмуртии и Когалыма показывают ее диамагнетизм, а величины отрицательной восприимчивости лежат в интервале $(-6\div-9)\cdot10^{-6,}$ тогда как отдельные нефти Татарстана и Перми имеют восприимчивость ~ $0{,}95\cdot10^{-6}$.

В книге «Магнитные свойства нефтей» [9] приводятся значения магнитной восприимчивости нефтей от $-0{,}75\cdot10^{-6}$ до $-0{,}83\cdot10^{-6}$. Авторы утверждают, что ими «исследованы магнитные свойства нефтей большого количества месторождений различных по возрасту нефтевмещающих отложений и приуроченности к геотектоническим структурам: Волго-Уральской, Тимано-Печорской, Предкавказья и Северного Сахалина».

Следует отметить, что при многообещающей заявке – «исследованы магнитные свойства нефтей (более 1000 образцов)» - на самом деле измерялась лишь магнитная восприимчивость с сомнительной точностью, т.к. разница в значениях восприимчивости составляет менее 10%, несмотря на разный возраст и провинции, а следовательно различное содержание диамагнитных, парамагнитных и ферромагнитных компонент, определяющих величину и знак восприимчивости флюида.

Так например, ловушечная нефть Ельниковской УПН имеет положительное значение восприимчивости $15\cdot10^{-6}$. После ультразвуковой обработки отделилось ~12% воды с отрицательной восприимчивостью $-0{,}53\cdot10^{-6}$, а восприимчивость оставшейся нефти увеличилась до $16{,}3\cdot10^{-6}$.

Для более глубокого изучения магнетизма добываемой нефти, ее образцы были исследованы на сверхчувствительном СКВИД – магнитометре ИФМ УрО РАН. На рис. 1 представлены зависимости удельной намагниченности двух образцов нефти Гремихинского месторождения от напряженности магнитного поля. Они имеют вид, присущий диамагнетику, с малым содержанием ферромагнитной составляющей. Уравнения описывающее эти зависимости представлены в квадратной рамке на рисунке.

Коэффициент А уравнения соответствует отрезку, отсекаемому прямой на оси намагниченности и определяет ферромагнетизм нефти. Среднее значение $A \approx 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ emu/g.

Для оценки количественного содержания примесей железа в нефти, воспользуемся данными работы [8]. Из них следует, что примеси сформированы в основном ферромагнитными микрокристаллами оксидов (гидроокислов железа). И они присутствуют в виде агрегатов массой порядке 10^{-14} г. Для расчетов примем, что ферромагнетизм

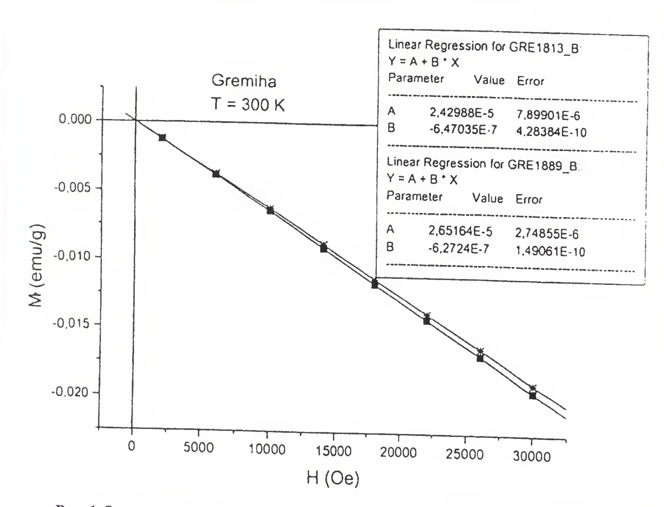


Рис. 1. Зависимость удельной намагниченности нефти Гремихинского месторождения от напряженности магнитного поля

нефти определяется магнетитом Fe_3O_4, который имеет удельную намагниченность M_{Fe3O4} = 92 emu/g. (Ферромагнетизм, Р.Бозорт стр.193.М.1956г.)

Тогда процентное содержание магнетита в нефти определяется по формуле:

$$A/\, M_{Fe3O4} \cdot 100\,\% = (2{,}5 \cdot 10^{-5}/92)\ 100\,\% = 2{,}7 \cdot 10^{-5}\,\%$$

Следует отметить, что полученные значения по порядку величины совпадают с определенным в лаборатории атомно-абсорбционного анализа Института органической химии УрО РАН ($2 \cdot 10^{-5}$ % Fe).

Намагниченность (M'_{Fe3O4}) одной частицы с массой m ~ 10^{-14} г. составит 92 10^{-14} emu/g. Принимая плотность нефти за 1 г/см^3 определим число N таких частиц в 1 г/см^3

$$N = A \cdot \rho_{нефти} / M'_{Fe3O4} = 2{,}5 \cdot 10^{-5}\ / 92 \cdot 10^{-14} = 2{,}7 \cdot 10^{+7}\ \ 1 / см^3$$

Итак, в одном кубическом сантиметре мы имеем порядка 30 млн примесей из оксидов железа общей массой ~ $2{,}7 \cdot 10^{-7}$ г. Это, с одной стороны, очень маленькая масса ферромагнитных частиц , которую определил только СКВИД-магнитометр, но с другой, очень большое число потенциальных зародышей для отложений АСП.Содержание ферромагнитных примесей в АСПО резко увеличивается по сравнению с нефтью. Это следует из анализа магнитных измерений образцов отложений на внутренней поверхности НКТ различных месторождений. У АСПО Чернавского месторождения Удмуртии $\chi \approx 180 \cdot 10^{-6}$, а Тевлинско-Руссинского месторождения Когалыма $\chi \approx 513 \cdot 10^{-6}$. Спектральный анализ этого АСПО определяет наибольшие проценты для трех элементов (кроме органики): диамагнетиков хлора и серы с $\chi = -40 \cdot 10^{-6}$ и $-20 \cdot 10^{-6}$ соответственно и парамагнетика натрия $\chi = 16 \cdot 10^{-6}$.Очевидно, что натрий находится в АСПО в соединении с хлором, а NaCl уже диамагнитен с $\chi = -0{,}5 \cdot 10^{-6}$. Поэтому положительное значение магнитной восприимчивости АСПО целиком определяется парамагнетизмом асфальтенов [10] и ферромагнетизмом примесей. На рис.2. приведены петли гистерезиса образцов АСПО трех Пермских месторождений, измеренные на стандартном вибромагнитометре. На рис. 3а. представлены кривые намагничивания АСПО того же Гремихинского месторождения, а на рис. 3б – кривые размагничивания, свидетельствующие, что АСПО обладает остаточной намагниченностью и коэрцитивной силой. Эти результаты получены на высокочувствительном СКВИД - магнитометре.

Проведем анализ этих результатов по аналогии с расчетом, описанном выше. Приведенные зависимости демонстрируют, что магнетизм АСПО определяется диамагнитными, парамагнитными и ферромагнитными компонентами. Величина коэффициента А, определяющего ферромагнетизм АСПО, на три порядка выше чем у нефти. Значение удельной намагниченности образцов составляет величину 0,02 emu/g. Для оценочных расчетов используем плотность для АСПО тоже 1г/см^3. Тогда количество

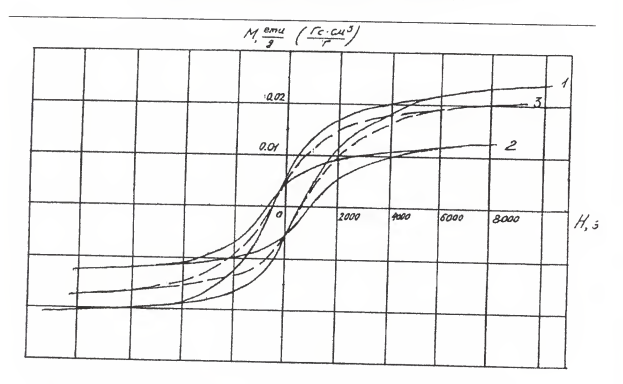


Рис. 2. Петли гиситерезиса трех АСПО с Пермских месторождений:
1 – Рассвет; 2 – Гожон; 3 – Змеевское

частиц Fe_3O_4 с массой порядка 10^{-14} г. и намагниченностью одной частицы92 10^{-14} emu/g в одном кубическом сантиметре составит:

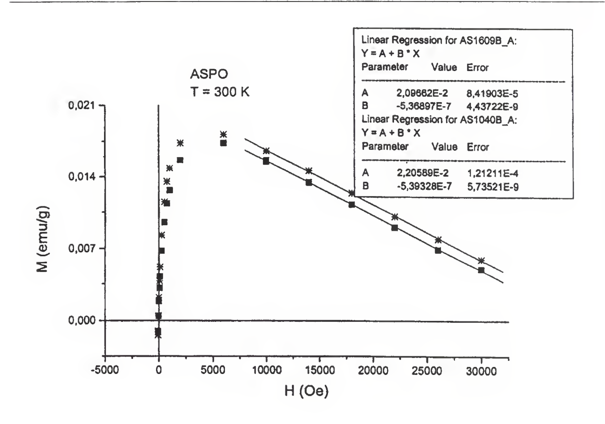
$$N = 0{,}02/\ 92\ 10^{-14} = 2.2 \cdot 10^{10}\ 1/\text{см}^3,$$

что в тысячи раз выше их концентрации в нефти.

Отметим важный результат, следующий из рис .2 и рис.3. – ферромагнитная фаза в АСПО имеет коэрцитивную силу и является постоянным магнитом. Можно сказать что АСПО-магнитопласт.

Известно, что частицы ферромагнетика, достаточно малых размеров, являются однодоменными (что тоже самое – постоянными магнитами). Еще в 1935 г. Готтшальк [11] показал, что коэрцитивная сила природного магнетита резко увеличивается при уменьшение размера. Учитывая приведенные данные, можно предположить, что в добываемой нефти ферромагнитные примеси являются микромагнитами. Тогда один из возможных и наиболее эффективных механизмов влияния магнитной обработки нефти на процесс отложений АСПО на стенках НКТ можно описать следующим образом.

Без магнитного индуктора, эти частицы, за счет магнитного притяжения прилипают к поверхности ферромагнитной НКТ вдоль всей ее длины и являются центрами кристаллизации АСПО.



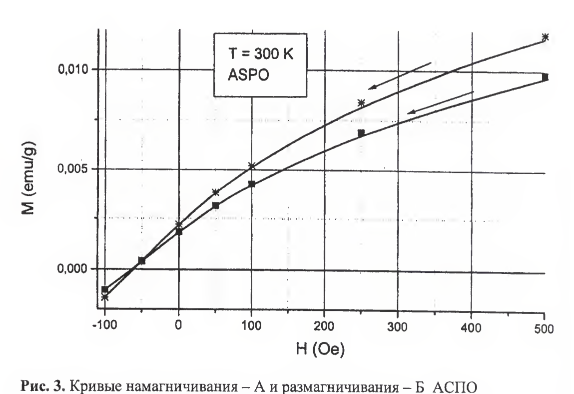


Рис. 3. Кривые намагничивания – А и размагничивания – Б АСПО Гремихинского месторождения

В магнитном индукторе, поставленном в НКТ, на пути потока нефти задерживается значительная часть этих частиц. Это подтверждается измерениями кривых намагничивания отложений уже на МИОНах, бывших в эксплуатации. На рис. 4. приведены кривые намагничивания отложений , кривая А – для МИОНа с глубины 900 м и кривая В - для МИОНа с глубины 2000м. Удельная намагниченность образцов составляет величину порядка 20 emu/g! Спектральный анализ этих отложений показывает наличие железа (37% -2000 м. и 30% -900 м.).

При большом наполнении частиц в индукторе, происходит их срыв потоком нефти. В этом случае, ориентированные определенным образом и дополнительно подмагниченные полем индуктора, они объединяются в крупные фрагменты, не обладающие результирующей намагниченностью, т.к. частицы притягиваются друг к другу разноименными магнитными полюсами и образуют замкнутую магнитную систему. Эти фрагменты уже не притягиваются к поверхности ферромагнитной НКТ и поднимаются вверх в потоке нефти. При этом они являются зародышами кристаллизации асфальтенов, смол и парафинов во всем объеме нефти, а не только на поверхностях оборудования.

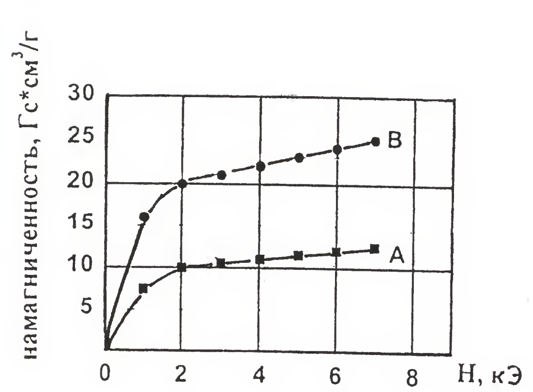


Рис. 4. Кривые намагничивания отложений на МИОНах:
А – на МИОНе с глубины ~ 900 м;
Б – на МИОНе с глубины ~ 2000 м

Очевидно, что эффективность этого процесса определяется величиной напряженности магнитного поля и временем его воздействия на нефть, а это в первую очередь зависит от ее вязкости. Чем больше вязкость, тем большие поле и время необходимы для такой кристаллизации в объеме.

Следует отметить, что и парамагнитные асфальтены в нефти играют роль центров кристаллизации парафиновых углеводородов [10]. В магнитном поле они образуют центры кристаллизации более эффективно, слипаясь за счет магнитного взаимодействия в объеме жидкости.

Но при наличии в продукте ферромагнитных частиц кристаллизация АСП будет в основном определяться вышеописанным процессом.

В литературе описывается еще ряд механизмов воздействия магнитного поля на жидкость, содержащую ионы. Рассмотрим некоторые из них.

Эффект Холла. При наложении магнитного поля на электролит, в котором протекает слабый электрический ток, происходит поперечное разделение ионов разного знака, что сопровождается возникновением разности потенциалов на измерительных электродах.

Силы Лоренца. При магнитной обработке возникновение электромагнитных полей является следствием перемещения воды в магнитном поле. В этих условиях возникает противоположное циклотронное перемещение катионов и анионов под воздействием сил Лоренца, обуславливающих движение ионов вокруг силовых линий магнитного поля с определенной частотой.

Эффект Гартмана. При протекании токопроводящей вязкой жидкости между полюсами магнита профиль скоростей потока меняется – параболическая форма искажается.

Все эти эффекты являются по интенсивности воздействия на водяные растворы эффектами второго порядка малости и влияние их на скорость отложения АСП не может быть существенным. Сами авторы, использующие в своих работах эти механизмы, пишут, например, что «действие сил Лоренца на ионы раствора, перемещающихся в магнитном поле, очень невелики» [12]. Оценки показывают, что на длине свободного пробега заряженной частицы в жидкости ($\sim10^{-7}$ м) силы Кулона превышают силы Лоренца на четыре пять порядков.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИОНОВ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ

В настоящее время в ЦНТ «ЛАНТАН» разработаны малогабаритные высокоградиентные магнитные индукторы обработки нефти (МИОН) на основе постоянных магнитов неодим-железо-бор и самарий-кобальт.

На рис.5 схематически показано устройство трубного МИОНа (Патент №2198849 от 10.04.2001г.). В ферромагнитной трубе 1 с цилиндрическим пазом размещены кольцевые магниты 2, каждый из которых образован двумя полукольцами намаг-

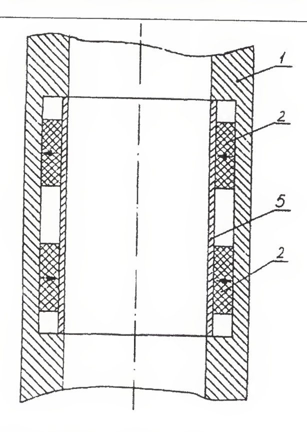


Рис. 5. Схема устройства МИОНа трубного типа

ниченными радиально противоположно и обращенными друг к другу разноименными полюсами. Внутренняя труба 5 для потока жидкости выполняется из немагнитного материала. Таким образом устроены трубопроводные МИОНы, имеющие маркировку «Т-Ду», где «Ду» обозначает условный диаметр трубопровода («ЦНТ»Лантан» производит МИОН Т с диаметром от 60 до 200 мм). Такое же устройство имеет и скважинный муфтовый (СМ) МИОН для НКТ 73. МИОН–СМ73 выполняется в виде традиционной муфты, соединяющей отдельные трубы, по группе прочности «Е», имеет соответствующие резьбы с двух сторон по ГОСТ 633-80 и может устанавливаться в любом месте колонны НКТ.

На рис.6. показано устройство скважинного штангового (СШ) МИОНа (Патент №2235690 от 30.10.2002г.). На традиционных штангах 1 по ГОСТ 13877-80 располагаются кольцевые магниты 2, каждый из которых образован двумя полукольцами намагниченными радиально противоположно. Магниты запрессовываются в полиамидные скребки – центраторы 4, применяемые для очистки НКТ – позиция 5. Сейчас выпускается штанговые МИОНы с диаметром штанг 19 (МИОН-СШ 19) и 22 (МИОН-СШ 22), которые могут устанавливаться в любое место штанговой колонны.

На рис.7. приведена схема установки магнитных индукторов в скважине. Первый МИОН-СМ 73 устанавливается на приеме насоса, а второй на границе начала от-

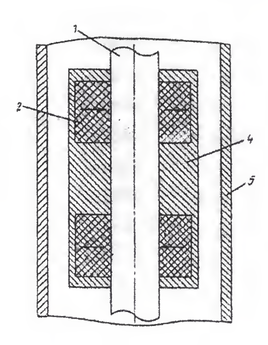


Рис. 6. Схема устройства МИОНа штангового типа

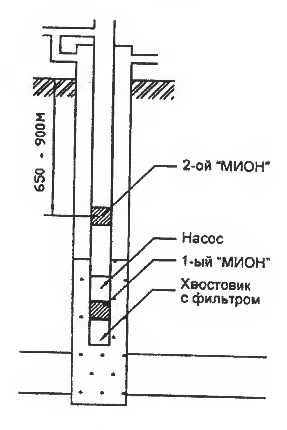


Рис. 7. Принципиальная схема установки магнитных индукторов в скважине

ложения АСП. Если используется электроцентробежный насос (ЭЦН), то второй МИОН тоже СМ 73, а если штанговый глубинный насос (ШГН) – то второй МИОН СШ 19 (или 22).

Первый МИОН был установлен 25.03.2000 года на скважине № 157 Чернавского месторождения НГДУ «Удмуртторф». После установки МИОНа горячую обработку провели 01.03.2003 – наработка составила 1100 суток. Всего до 12.09.2004 года провели 6 горячих обработок.

С июня 2001 года, после опытной эксплуатации, началось внедрение МИОНов в ОАО «Удмуртнефть». По данным на 01.01.05 г. на этом предприятии 425 магнитных индукторов типа СМ-73 и СШ-19 установлены на 235 скважинах различных месторождений. Общая наработка составила 133928 суток. За этот период число горячих обработок уменьшилось на 1505.

В ОАО «Белкамнефть» на 52 скважинах установлено 92 МИОНа СМ-73 и СШ-19. При общей наработке в 29635 суток на 442 уменьшилось число горячих обработок.

Результаты применения МИОНов на Тевлинско-Руссинском месторождении Когалыма приведены в таблице.

В настоящее время МИОНы эффективно работают еще на ряде нефтедобывающих предприятий в Удмуртии, Перми, Бузулуке, Ульяновске, Татарстане, Когалыме, Лангепасе, Казахстане.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.И.Тихонов, В.Я.Мягков. Способ предотвращения отложений парафина на стенках труб фонтанных скважин. Авт. Свид. № 134263.
2. О.И. Мартынова, А.С. Копылов, Е.Ф. Тебенихин, В.Ф. Очков К механизму влияния магнитной обработки воды на процессы накипеобразования и коррозии. Теплоэнергетика, 1979. №9. С. 21-25.
3. Патенты РФ № 2091323 CO2F 1/48, № 2085507, CO2F 1/48 и №2133710 Устройство для магнитной обработки жидкости.
4. Я.М. Каган. Экспериментальное исследование процесса образования отложений на стенках труб при движении газонефтяного потока и воздействие на нефть переменным электромагнитным полем. Афтореферат канд. дис. М. Институт нефтехимической и газовой промышленности, 1966.
5. Zhang Yu Chang. Men Hong Xin “Application of Rare-Earth Magnet on oil fields”. 12th Int Workshop on RE Magnets and their Applications, 1992.
6. Б.В. Карпов, В.П. Воробьёву, В.Е. Казаков, М.Н. Персиянцев, В.И. Ткачук «Использование физических полей для предупреждения отложений парафина при добыче нефти. Ж. «Нефтяное хозяйство», 1997. №7. С. 45-46.

7. Р. Борсуций, С.Е. Ильясов «Исследования механизма магнитной обработки нефтей на основе результатов лабораторных и промысловых испытаний» Ж. «Нефтяное дело», 2002. №8. С. 28-36, №9. С 38-43.
8. В.И. Лесин «Физико-химический механизм предотвращения парафиноотложений с помощью постоянных магнитных полей», Ж. «Нефтепромысловое дело», 2001. №5. С. 31-32.
9. Ю.В. Ергин, К.С. Яруллин «Магнитные свойства нефтей» М.: Наука, 1979. С. 198.
10. Н.М. Руденская, А.В. Руденский «Органические вяжущие для дорожного строительства» М.: Транспорт, 1984. С. 196.
11. Cottschalk V. H. Prusics, 6, 127 (1935).
12. В.И. Классен «Омагничивание водных систем» М.: Химия, 1982. С. 296.

SUMMARY. Research results of magnetostaticfield influence on petroleum-water fluid for effective magnetic device creation are shown. In result achieved that magnetic treatment lead to reduction of sediments formation on stalk wall and extension of oil well durability.

О КОНФЕРЕНЦИЯХ 2005 ГОДА

X ЕВРОПЕЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО СНИЖЕНИЮ ГОРЮЧЕСТИ ПОЛИМЕРОВ

Г.Е.ЗАИКОВ, М.И.АРЦИС, Л.Л.МАДЮСКИНА

Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН, Москва, Россия
E-mail: chembio@sky.chph.ras.ru

«Из искры возгорится пламя»
А.С. Пушкин

7-9 сентября 2005 г. в г. Берлине (Германия) на базе Федерального института материаловедения проходила X Европейская конференция по снижению горючести полимеров. В этой конференции приняли участие 250 ученых из 23 стран мира (Германии, США, Японии, Китая, Англии, Италии, Франции, Израиля, Бельгии, Испании, Тайваня, Голландии, Швейцарии, Ирана, Венгрии, Южной Кореи, Австрии, Польши, Швеции, Норвегии и России), представлявших 100 исследовательских центров.

В состав Оргкомитета конференции входили Dr. Bernhard Shartel (председатель Оргкомитета, Германия), Dr. Serge Bourbigot (Франция), Dr.Michel Le Bras (Франция), Prof. Giovanni Camino (Италия), Prof. Rene Delobel (Франция), Dr. Jeffrey W.Gilman (США), Prof. A.Richard Horroks (Англия), Prof. Menachem Lewin (США), Prof. Gyrgy Marosi (Венгрия), Prof. Dennis Price (Англия), Prof. Jianqi Wang (Китай), Prof. Charles A. Wilkie (США), Г.Е.Заиков (Россия) и Mrs. Roswitha Nusser (ученый секретарь).

На открытии конференции выступили проф. Manfred Hennecke (Президент Федерального института материаловедения) и проф. B.Schartel. Проф. Hennecke сказал, что девизом Федерального института материаловедения в его работе является: «Безопасность и надежность в химических и промышленных технологиях». Участники конференции приняли этот лозунг и для своей работы.

Программа конференции включала 11 секций. На первой секции профессор M. Lewin выступил с обзорным докладом «Снижение горючести полимеров: прошлое, настоящее и будущее». R.E.Lyon (США) рассказал о проблемах термохимии при горении твердого тела.

На второй и третьей секциях («Снижение горючести полимеров») были рассмотрены такие проблемы, как вспучивание полимера при горении (S.Duquesne, S.Burbigot, R.Delobel, Франция), механизмы замедления горючести полибутилентерефталата с помощью красного фосфора (U.Braun, B.Shartel, Германия); термическая ста-

бильность и горение полипропилена с включениями фосфата аммония, микрокапсулированного в полиуретановой оболочке (S.Giraud, A.Castrovinci, I.Vroman, G.Camino, Италия) Кроме того, были обсуждены вопросы, связанные со снижением горючести полимеров с помощью новых методов (M.Doering, S.Seibold, U.Arnold, M.Ciesielski, U.Storzer, U.Dittrich, B.Just, H.Keller, V.Altstadt, J.K.W. Sandler, R. Prez, B.Schartel, Германия) а также снижение горючести и улучшение механических свойств твердых эпоксикомпозитов с введенными антипиренами (B.K.Kandola, P.Myler, A.R.Horrocks, M. El-Hadidi, D. Blair, Англия). Использование эпоксидных смол пониженной горючести для отливки жидких композитов под давлением (R. Perez, JK.W. Sandler, V.Altstadt, T.Hoffman, D.Pospiech, M.Ciesielski, M.Doring, Германия). Заключительные доклады, представленные на этих секциях, были посвящены исследованию термического поведения антипиренов на основе ковалентносвязанного фосфора (D.Price, L.K.Cunliffe, K.J.Bullett-Pyrah, T.R.Hull, G.J.Milnes, J.R.Ebdon, B.J.Hunt, P.Joseph, Англия) и снижению горючести полиакрилонитрилов, ковалентно модифицированных фосфорсодержащими группами (J.R.Ebdon, V.L.Crook, B.J.Hunt, P.Joseph, P.Wyman, Англия).

Четвертая секция «Промышленное применение, регулирование и стандартизация» включала 4 доклада. В первом докладе была приведена информация о поведении различных потребительских товаров при пожаре 5-ой степени сложности(M.M.Hirschler, США). Кроме того, в докладах была представлена информация об эпоксидных слоистых пластиках пониженной горючести, содержащих антипирены на основе фосфора и неорганические наполнители (S.V. Levchik, M.Buczek, S.Dashevsky, США), о новых экологически чистых антипиренах на основе фосфора (S.Horold, O.Schaker, Германия), а также об использовании редкого типа аморфной двуокиси кремния в качестве добавки для снижения горючести термопластиков.

На 5-ой секции «Текстильные изделия» рассматривались вопросы, связанные с заменой галогенсодержащих антипиренов в текстильной промышленности (A.R.Horrocks, P.J.Davies, B.K.Kandola, Англия), с оптимизацией структуры нанокомпозитов на основе полиуретан/глина, используемых в качестве антипиренов в тканных покрытиях (M.Rochery, M.Taktak, S.Giraud, M.Lewandowski, E.Devaux, S.Burbigot, M.Alexandre, P.Dibois, Франция) Кроме того, в докладах, представленных на этой секции, обсуждались современные достижения в области снижения горючести текстильных изделий (S.Bourbigot, S.Duquesne, P.Flambard, S.Bellayer, M.Rochery, S.Giraud, I.Vorman, Франция) в частности, текстильных изделий, применяемых в промышленности (X.Flambard, D.Saihi, M.Pochery, S.Bourbigot, F.Poutch, Франция).

Секция «Новые материалы, новые методы» включала 5 докладов. В первом докладе обсуждались новые современные методики определения горючести полимеров (J.Gilman, J.Shields, R.Harris Jr., C.Montgomery, R. Davis, США). Большой интерес вызвало рассмотрение таких проблем, как оценка влияния наноглин и тригидрата алюминия на процессы вспучивания с применением конкалориметра (A.Castrovinci, R.Lyon,

R.Walters, S.I.Stoliarov, T.Kashiwagi, G. Camino, США, Италия), а также разработка новых антипиренов, не содержащих галогенов, для получения промышленных пластиков с помощью оптических методов исследования J.M.Endtner, Германия). Новые подходы к методам получения вспенивающихся покрытий и новые методы, способствующие нескапыванию в негорючих термопластиках, обсуждались в докладах, сделанных учеными из Германии, Израиля и Нидерландов (M.Bartholmai, B.Shartel, Germany; Y.Bar Yaakov, P.Georlette, R.Borms).

Две секции (7 и 9) обсуждали тему «CO, дым и окружающая среда». На секции 7 было заслушано 4 доклада. В первом докладе были рассмотрены вопросы оценки степени токсичности, возникающей при пожарах различной степени сложности T.R.Hull, K.Lebek, K.T.Paul, D.Price, Англия). Следующие три доклада были посвящены влиянию подавителей дымообоазования на горючесть ненасыщенных полиэфирных нанокомпозитов (S.Nazare, B.K.Kandola, A.R.Horrocks, Англия) и определению токсичности при горении электрических кабелей как функции эквивалентности (K.Lebek, T.R.Hull, D.Price, K.T.Paul, Англия). Кроме того, на различных моделях, включая мебель и ткани на основе полиуретанов, рассматривались проблемы влияния кислородного индекса при горении (L.Tange, D.Buszard, C.Blundell, M.Simonson, P.Anderson, H.Stripple, Нидерланды).

На секциях 8 и 10 обсуждались нанокомпозиты. В частности, на 8 секции рассматривались вопросы, связанные с механизмами понижения горючести полимерных нанокомпозитов (B. Schartel, M.Bartholmai, U.Knoll, Германия) с термодеструкцией и горючестью полиметилметакрилата с включением микрочастиц AlOOH, Al_2O_3 и нанокомпозитов (A.Laachachi, M.Cochez, M.Ferriol, E.Leroy. J.M.Lopez-Cuesta, Франция). Также была представлена интересная и важная информация о кинетическом изучении термодеструкции полимерных нанокомпозитов (Г.Е.Заиков, С.М.Ломакин, И.Л.Дубникова, С.М.Березина, Россия, и R.Kozlowsky, Польша, Gyeong Man Kim, G.H.Michler, Германия).

На секции 9 было представлено 5 докладов. В первом докладе обсуждались правила и стандартные тесты при пожарах, принятые в Европейском Союзе в настоящее время , а также их изменения и перспективы в будущем (в сторону ужесточения) (J.H.Troizsch). Также была представлена информация о результатах различных тестов для проверки безопасности строительных конструкций (E.Antonatus, Германия). Кроме того, обсуждалось моделирование различных сценариев пожаров в жилых зданиях для того, чтобы проверить действие новых детекторов дыма и замедлителей горючести A.Hofman, Германия). Большой интерес вызвало рассмотрение вопроса, касающегося применения различных вспененных продуктов с улучшенными параметрами горючести (A.Lorenzetti, Италия).

На секции 10 было представлено 5 докладов. Наибольший интерес вызвала информация об образовании нанокомпозитов как компонентов системы для замедления

горения (Ch.A.Wilkie, США), а также информация о наноструктурных замедлителях горения (G.Beyer, Бельгия). Часть докладов была посвящена сравнению механизма замедления горения нанокомпозитов в термопластичных и термоустойчивых матрицах (A.Toldy, G.Marosi, P.Anna, N.Toth, Венгрия). Кроме того, обсуждались получение и горючие свойства нанокомпозитов, основанных на эпоксирезинах и органически модифицированных глинах (A.Hartwig, D.Putz, Германия); физические и горючие свойства полимер/кремний и полимер/алюминий нанокомпозитов (F.Yang, I.Bogdanova, R.Yngard, A.Hemberg, G.L.Nelson, США)..

Последние 4 доклада были представлены на секции 11. Была рассмотрена информация об эмиссии некоторых замедлителей горения в качестве перспективы разработки новых замедлителей горения с улучшенными свойствами (S.Kemmelein, O.Hahn, O.Jann, Германия); о правилах, которые приняты в ЕС для урегулирования замедления горючести полимеров и реальном соотношении между теоретической и прикладной наукой в этой области (D.Buszard, Англия). Информация о применении трехокиси сурьмы в качестве замедлителя горючести для полимерных и композиционных материалов (современное состояние и оценка риска) (J.-P.Gaudel, K.Van de Velde, Франция, Бельгия) и о замедлителях горения для целлюлозных волокон(R.Kozlowski, Wladyka-Pizbylak, Польша) также обсуждалась на этой секции.

На конференции было также представлено 38 стендовых докладов, посвященных различным проблемам горения полимерных материалов и снижению горючести полимеров.

Следующая 11 конференция будет проводиться на базе исследовательского института в г. Болтон (Англия). Организаторами этой конференции являются всемирно известные ученые в области горения полимеров профессор D.Price и профессор A.R.Horrocks.

ЮБИЛЕЙНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ И КОНФЕРЕНЦИЯ «НАУЧНЫЕ ИДЕИ АКАДЕМИКА Н.М. ЭМАНУЭЛЯ И СОВРЕМЕННАЯ НАУКА», ПОСВЯЩЕННЫЕ 90-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ АКАДЕМИКА Н.М. ЭМАНУЭЛЯ

Е.Б. БУРЛАКОВА, Г.Е. ЗАИКОВ

Институт Биохимической Физики им. Н.М. Эмануэля, Российская Академия Наук, Москва, Россия
Chembio@sky.chph.ras.ru

«Благодарными бывают только пчелы,
и благодарность их сладкая»
Шерлок Холмс
(по замыслу Артура Конан Дойла)

Как правило, Шерлок Холмс всегда был прав в своих выводах и оценках, применяя дедуктивный метод анализа событий. Но тут его идеи были бы не приемлемы. Наша страна, как преемник СССР, Российские ученые, Мировая научная общественность, ученики академика Н.М. Эмануэля, его друзья, товарищи, все те, кто его знал и встречался с ним, сохранили о нем благодарную память.

Первого октября 2005 года Николаю Марковичу исполнилось бы 90 лет. Российская Академия Наук (РАН), Отделение Химии и Наук о Материалах (ОХНМ), Институт Биохимической физики (ИБХФ) им. Н.М. Эмануэля, Химический факультет Московского Государственного Университета (МГУ) им. М.В. Ломоносова, Институт Химической физики (ИХФ) им. Н.Н. Семенова и Институт Проблем Химической физики (ИПХБ) в Черноголовке (Московская область, Ногинский район) организовали юбилейные мероприятия и конференцию, посвященные 90-летию со дня рождения академика Н.М. Эмануэля. Название конференции («Научные идеи академика Н.М. Эмануэля и современная наука») отражает суть событий, т.к. Николаем Марковичем было высказано большое количество идей и гипотез, которые, затем, нашли свое прекрасное развитие в современной науке.

Оргкомитет юбилейных мероприятий и конференций возглавил Вице-Президент РАН Н.А. Платэ. В него так же вошли академики В.А. Кабанов, С.М. Алдошин, М.В. Алфимов, А.И. Коновалов, В.В. Лунин, О.М. Нефедов, М.А. Островский, Л.А. Пирузян и А.Е. Шилов, Члены-Корреспонденты РАН К.М. Дюмаев, Г.Б. Манелис, В.Ф. Разумов, доктора наук С.Д. Варфоломеев, А.А. Попов, Е.Б. Бурлакова, Г.Е. Заиков и к.х.н. В.П. Балахнин.

Мемориальное заседание Ученого Совета, посвященное юбилею, состоялось в МГУ на Химическом факультете 30 сентября 2005 года. С воспоминаниями о Николае Марковиче и его роли в развитии Советской науки и воспитании молодого поколения выступили академики В.В. Лунин (декан Химфака), Н.А. Платэ, В.А. Кабанов, А.Л. Бучаченко, И.П. Белецкая, проф. Е.Б. Бурлакова и проф. М.Я. Мельников.

Следующее заседание состоялось в ИБХФ 3 октября, где и была открыта научная конференция. Со вступительным словом на конференции выступил Н.А. Платэ. Директор ИБХФ С.Д. Варфоломеев рассказал о жизненном пути и научных достижениях Н.М. Эмануэля, а д.м.н. М.Р. Лечиницер остановился на значении фундаментальных исследований Н.М. Эмануэля для становления клинической онкологии. В обсуждении докладов на этом заседании выступили В.А. Кабанов, А.Е. Шилов, А.А. Берлин, К.М. Дюмаев, Л.А. Пирузян, Г.Б. Манелис и Л.В. Забелин.

Второе заседание конференции состоялось в ИПХФ 4 октября. Здесь со вступительным словом выступил директор ИПХФ академик С.М. Алдошин. Заседание включало четыре доклада. Н.П. Коновалова посвятила свое выступление антиоксидантам и донорам монооксида азота (противоопухолевые эффекты нитроксидов и NO-доноров), а доклад Н.А. Саниной и С.М. Алдошина касался информации о новом классе доноров NO (синтез, строение, свойства и перспективы практического применения сера-нитрозильных комплексов железа). Свободнорадикальные механизмы возникновения и развития вторичного некроза при огнестрельных ранениях были продемонстрированы в докладе Г.Н. Богданова, а Л.Д. Смирнов рассказал о фармакологических свойствах и перспективных областях клинического применения антиоксидантов гетероароматического ряда.

В этот же день в ИПХФ состоялось третье заседание, где были рассмотрены пять докладов. Большой интерес у слушателей вызвало сообщение Е.Т. Денисова о радикальной химии артемизинина. В докладе Л.А. Островской и Д.Б. Кормана обсуждались вопросы применения нитрозоалкилмочевины в современной противоопухолевой химиотерапии. Особенности пероксидного окисления липидов биологических мембран в присутствии сверх малых концентраций антиоксидантов обсуждались в сообщении Н.П. Пальминой, а доклад Л.Б. Горбачевой был посвящен биохимическим исследованиям в области химиотерапии. В последнем докладе третьего заседания (Л.К. Обухова) были представлены механизмы старения организма и возможности продления жизни.

Четвертое и пятое заседания состоялись 5 октября в ИБХФ. Семь докладов было включено в четвертое заседание. Г.Е. Заиков информировал слушателей о последних достижениях в области снижения горючести полимерных материалов и о применении нанокомпозитов в качестве антипиренов (вещества, снижающие горючесть полимерных материалов), а А.А. Попов рассказал о кинетических закономерностях деструкции напряженных полимеров (реакционная способность напряженных молекул). Структурно-динамические особенности межфазных слоев в наполненных полимерах

были изложены в сообщении А.Л. Коварского и Т.В. Юшкиной, а доклад Г.Б. Парийского, И.С. Гапоновой, Е.Я. Давыдова и Т.В. Похолок был посвящен изучению механизмов генерирования стабильных азотсодержащих радикалов в присутствии оксидов азота. С большим интересом был заслушан доклад группы авторов (академик Ю.Б. Монаков, Ю.С. Зимин, В.Д. Комиссаров) о кинетике и механизме озонированного окисления кетонов. Последние два доклада этого заседания были посвящены анализу первичных фотохимических процессов в молекулярных красителях и родственных органических соединениях (В.А. Кузьмин, П.П. Левин, А.С. Татиколов) и исследованиям в области хемилюминесценции (Р.Ф. Васильев).

Шесть докладов было рассмотрено на последнем (пятом) заседании конференции. Доклад Е.Б. Бурлаковой назывался «Биоантиоксиданты – новая страница фармакологии». В нем говорилось об актуальности данных исследований и о больших практических применениях. Последние четыре доклада этого заседания были посвящены жидкофазному окислению в микрогетерогенных системах (О.Т. Касаикина), теоретическим и прикладным аспектам химии пространственно-затрудненных фенолов (В.Б. Вольева, И.С. Белостоцкая, Н.Л. Комиссарова и Г.А. Никифоров), принципам стабилизации субклеточных структур функционированием (В.Н. Лузиков), механизмам шапероноподобной активации (Б.И. Курганов) и новым молекулярным механизмам, объясняющим старение организмов (А.М. Оловников).

По всем докладам было проведено широкое обсуждение. Работа конференции показала, что многие идеи, высказанные Николаем Марковичем Эмануэлем уже нашли свое практическое применение, а часть его мыслей и гипотез успешно развивается в исследованиях его учеников, а так же многих ученых, работающих в ключевых исследовательских центрах различных стран и континентов.

ОБ ICOC'2005

В период с 11 по 14 июля 2005 г. состоялась Пятая Международная Конференция по внутрикамерным процессам и горению в установках на твердом топливе и ствольных системах (ICOC'2005). Конференция была посвящена 170-летию со Дня Рождения Дмитрия Ивановича Менделеева, внесшего огромный вклад в становление современной химической науки, развитие технологии производства порохов и взрывчатых веществ, а также техники измерений.

Целью конференции был научный анализ современного состояния и проблем развития исследований в области горения конденсированных систем, технологии их получения и утилизации, внутренней баллистики и испытаний технических устройств, использующих твердые топлива, пороха, взрывчатые вещества и пиротехнические системы в качестве источника газообразования и энергии.

На участие в конференции подали заявки ученые из Москвы, Санкт-Петербурга, Тулы, Ижевска, Казани, Уфы, Перми, Челябинска, Новосибирска, Томска, Бийска: сотрудники ведущих проектных и научно-исследовательских институтов, таких как Московский институт теплотехники, ФЦДТ «Союз», ФГУП «ФНПЦ «Алтай», ФГУП «ГНПП «Сплав», Института Химической Физики РАН им.Н.Н.Семенова, Институт проблем химической физики РАН, БГТУ им.Д.Ф.Устинова, МВТУ им.Н.Э.Баумана, КГТУ им.А.Н.Туполева и других. На конференции были представлены более 50 докладов, отражающих основные направления развития научных исследований в области горения конденсированных систем и механики твердого тела. В работе конференции приняли участие представители Китая, Кореи, Японии.

Была отмечена необходимость дальнейшего повышения энергетических характеристик топлив. В качестве способов достижения этих целей наряду с поиском новых энергетически перспективных материалов, используемых при производстве топлив, отмечалась необходимость повышения гомогенности смесевых топлив для обеспечения стабильных высоких энергетических характеристик топлив. В качестве основного пути достижения этого были выделены технологии получения и использования кластерных материалов.

Начиная с этого номера журнала, в нем будут опубликованы материалы докладов представленных на конференции.

Оргкомитет конференции

ТВОРЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ГЕНИЯ
(краткий экскурс в творчество Дмитрия Ивановича Менделеева)

В.И. КОДОЛОВ, А.М. ЛИПАНОВ

Научно-образовательный центр химической физики и мезоскопии,
Удмуртский научный центр УрО РАН, Россия, Ижевск

1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ БИОГРАФИИ. ПЕРЕЧЕНЬ СДЕЛАННОГО Д.И. МЕНДЕЛЕЕВЫМ В РАЗНЫХ ОБЛАСТЯХ

О гениальном ученом Дмитрии Ивановиче Менделееве написано очень много. Есть аналитические обзоры его деятельности. Вместе с тем мало, кто рисковал внедряться в его творческую кухню, поскольку это чревато спекуляциями и домыслами о его творческом мышлении. Тем не менее, искушение, в связи с последними исследованиями работы человеческого мозга, очень велико. Действительно, как рождаются и становятся гениями? Этот извечный вопрос гносеологии мучает многие поколения ученых. Можно предположить, что гены родителей и окружающая обстановка в детстве формируют будущие устремления гениев. А можно ли смоделировать их появление? Как функционирует мозг гениев? Какие процессы протекают в их организмах? При моделировании обычно учитывают начальные условия. В данном случае, кроме генов родителей, питания мамы, нужно учитывать время и место рождения, поскольку влияние поля в момент рождения нельзя сбрасывать со счетов. Оно тоже может влиять на зарождающиеся процессы уже в самостоятельном организме. Итак, краткие биографические сведения Д.И. Менделеева.

Дмитрий Иванович родился 27 января (по старому стилю) 1834 года в г. Тобольске семнадцатым последним ребенком в семье директора Тобольской гимназии и училищ Тобольского округа. Он рано лишился родителей: отец умер, когда ему было 13 лет, а мать умерла в 1850 году. Большое влияние на развитие его природных способностей оказала мать, Мария Дмитриевна. Она была умной и очень энергичной женщиной, владелицей небольшого стекольного завода и делала все, чтобы дать младшему сыну хорошее образование, устроив его сначала в Тобольскую гимназию, а затем в Главный Педагогический институт в Петербурге. Вот как пишет Менделеев в посвящении к одной из своих работ о своей матери: «Это исследование посвящается памяти матери ее последышем. Она могла его возрастить только своим трудом, ведя заводское дело; воспитывала примером, исправляла любовью и, чтобы отдать науке, вывезла из Сибири, тратя последние средства и силы. Умирая, завещала: избегать латинского самообольщения, настаивать в труде, а не в словах и терпеливо искать божескую или научную правду, ибо понимала, сколь часто диалектика обманывает, сколь многое еще должно

узнать, и как при помощи науки, без насилия, любовно, но твердо устраняются предрассудки и ошибки, а достигаются: охрана добытой истины, свобода дальнейшего развития, общее благо и внутреннее благополучие. Заветы матери считает священными Д. Менделеев». В Главном Педагогическом институте развитию способностей Менделеева к наукам способствовали такие знаменитые учителя, как Остроградский (математика), Ленц (физика), Воскресенский (химия), Куторга (минералогия). Возможно воспоминания юности и лекции Воскресенского и Куторги повлияли на его выбор темы дипломной работы, основанной на проведенных им анализах ортита и пироксена. Работа называлась «Изморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу». Эту работу впоследствии Менделеев назовет одной из «предтеч» открытия Периодического закона. Изоморфизму он дал такое определение: «Сходство кристаллических форм по причине одинаковости атомного строения и одинаковости атомных атмосфер». Вуз он закончил с золотой медалью и через год защитил магистерскую диссертацию по химии «Об удельных объемах». После защиты он становится доцентом Петербургского университета, читает лекции по теоретической, а затем органической химии. В возрасте 25 лет он был отправлен в двухгодичную командировку в Германию, в Гейдельберг, где занимался вопросами капиллярности и поверхностным натяжением жидкостей. За годы пребывания заграницей им создан пикнометр для определения плотностей жидкостей и открыта абсолютная температура кипения жидкостей (критическая температура). В 1861 году после возвращения из Германии он пишет первый в России учебник по органической химии, за который получает (по представлению известного ученого, химика-органика Зинина) Демидовскую премию. Еще до издания учебника из печати выходит его теоретическая статья по органической химии «Опыт теории пределов органических соединений», идеи которой впоследствии были развиты в других областях химии. В 1865 году Дмитрий Иванович защищает диссертацию «О соединениях спирта с водой» на степень доктора химии. Эта работа послужила началом гидратной теории растворов Д.И. Менделеева и явилась теоретической основой для производства главного национального спиртового продукта – водки «Московской особенной», которая была запатентована в 1894 году. Через два года Менделеев становится заведующим кафедрой неорганической (общей) химии и начинает работу над одним из важнейших трудов своей жизни – учебником «Основы химии», в котором дает обоснование фундаментального закона, Периодического закона. В 1890 г. Менделеев в знак протеста против притеснений студентов покинул университет. С 1892 г. он организует Главную Палату мер и весов и становится ее управляющим.

Перечислим еще другие достижения Менделеева. Сюда нужно отнести создание гидратной теории растворов, открытие общего уравнения состояния идеального газа (уравнение Клапейрона – Менделеева), предложение гипотезы происхождения нефти из карбидов тяжелых металлов и принципа дробной перегонки при переработке нефти. Он также предложил идею подземной газификации углей, создал российский бездым-

ный порох (баллистит), физическую теорию весов и точнейшие методы взвешивания. Менделеев оставил след во многих дисциплинах, не только в химии, химической технологии и физике. Известны его труды по воздухоплаванию, метеорологии, сельскому хозяйству, экономике, народному просвещению. Он интересовался разными сторонами жизни Российского общества, но главное, что для него было важным – это наука и приложение ее в жизнь. Он верил, что «посев научный взойдет для жатвы народной».

Такая разносторонность и «своеобычность» (слово Менделеева) характерна для гениальных людей.

2. ПРОЯВЛЕНИЕ ГЕНИАЛЬНОСТИ. СВИДЕТЕЛЬСТВА СОВРЕМЕННИКОВ

Сначала нужно дать определение, кто такой гений. Очень емкое определение приводится в трактате 16 века известного врача и теолога Хуана Уарте под названием «Исследование способностей к наукам». По его определению «гений – это человек, который из малых посылок делает верные выводы».

Гениальность Менделеева отмечали многие современники, но приведем только два свидетельства: химика Чугаева и поэта Блока.

Ниже приведены выдержки из характеристики Менделеева Л.А. Чугаевым: «Гениальный химик, первоклассный физик, плодотворный исследователь в области гидродинамики, метеорологии, геологии, в различных отделах химической технологии и других сопредельных с химией и физикой дисциплинах, глубокий знаток химической промышленности и промышленности вообще, особенно русской, оригинальный мыслитель в области учения о народном хозяйстве, государственный ум, которому, к сожалению, не суждено было стать государственным человеком, но который видел и понимал задачи и будущность России лучше представителей нашей официальной власти. ... Из всех признаков, отличающих гениальность и её проявления, два, кажется, являются наиболее показательными — это, во-первых, способность охватывать и объединять широкие области знания и, во-вторых, способность к резким скачкам мысли, к неожиданному сближению фактов и понятий, которые для обыкновенного смертного кажутся далеко стоящими друг от друга и ничем не связанными, по крайней мере до того момента, когда такая связь будет обнаружена и доказана». Александр Блок в своём письме дочери ученого — Любови — от 15 мая 1903 г. писал: «Твой папа вот какой: он давно все знает, что бывает на свете. Во все проник. Не укрывается от него ничего. Его знание самое полное. Оно происходит от гениальности, у простых людей такого не бывает. У него есть всё. Такое впечатление он и производит. При нём вовсе не страшно, но всегда не спокойно, это от того, что он всё и давно знает, без рассказов, без намёков...».

Однако для подтверждения вышесказанного нужны факты. И самым главным подтверждением является создание Периодического закона и предсказание неизвест-

ных элементов, которые более, чем на полстолетия опередили строгое обоснование Периодического закона с позиций волновой теории атома. Конечно, у Менделеева были предшественники, работы которых легли в основание здания «Периодический закон», которое он воздвиг. И заслуга Дмитрия Ивановича еще состоит в том, что он сумел защитить свой приоритет основателя этого фундаментального закона. Лучше самого Менделеева о его приоритете не скажешь. Вот его слова: «Утверждение закона возможно только при помощи вывода из него следствий без него невозможных и неожидаемых и оправдания тех следствий в опытной проверке. Ни де Шанкуртуа, которому французы приписывают право на открытие закона, ни Ньюлендс, которого выставляют англичане, ни Мейер, которого цитировали иные, как основателя Периодического закона, не рисковали предугадывать свойства неоткрытых элементов, изменять «принятые» атомные веса атомов и вообще считать Периодический закон новым, строго поставленным законом природы, могущим охватывать еще доселе необобщенные факты, как сделано мною с самого начала…»

То, что Д.И. Менделеев сумел защитить свое право первооткрывателя Периодического закона, укрепило его славу гения при его жизни, что нечасто случается.

Разносторонность и энциклопедичность гениальных людей известна. Однако, если проанализировать их деятельность, то выявляется определенная логика их поведения и четкая, можно сказать «организованная», направленность их деятельности. Иначе говоря, есть некая идея, которая гениями апробируется в разных областях жизни человечества.

Что же было основным стержнем, определяющим направленность деятельности Д.И. Менделеева? Как развивалась его логика мышления?

3. ОСНОВНОЙ СТЕРЖЕНЬ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ НАПРАВЛЕННОСТЬ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ МЕНДЕЛЕЕВА. ПОПЫТКА ЦЕЛОСТНОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ МИРА

Можно, конечно, ограничиться высказываниями, которые часто используют в биографических очерках о Менделееве, о широте его кругозора, глубине и тщательности его научных работ. Однако если выстроить последовательно картину его устремлений и исследований, то получается, что Дмитрий Иванович был одержим идеей найти первооснову всего сущего. Основной характеристикой этой первоосновы он выбрал массу и заключенную в этой массе энергию. Все его главные работы были непосредственно посвящены нахождению этих характеристик и их изменений при превращениях веществ, а также классификации элементов и веществ по этим характеристикам. Вместе с тем Менделеев живо откликался на потребности науки и промышленности. Поэтому не оставляя и не сворачивая с главного пути своего движения в науке и технологии, он пытается сделать так, чтобы выбранное им направление развивалось в более благоприят-

ных экономических, образовательных и политических условиях. Остановимся на некоторых основополагающих работах Дмитрия Ивановича с тем, чтобы проследить эволюцию в его мышлении и логику развития творческого поиска в рамках выбранной им, на наш взгляд, идеи. Работа по изоморфизму, по словам Менделеева, вовлекла его «в изучение более всего химических отношений. Этим она определила многое…» Приведенное выше определение изоморфизма отражало воззрения ученых того времени. Однако Дмитрий Иванович уже в то время говорил, что образование кристаллов зависит от сил сцепления между частицами и связывал эти силы с температурой. Вполне логично, что в магистерской диссертации он анализирует отношения, существующие между удельными объемами твердых и жидких тел, «сходственных по составу, форме и свойствам». Понятно, что анализируя зависимости между удельными объемами жидкости и того же состава твердого тела, появляется желание определить силы сцепления между частицами в твердом теле при переходе его в жидкость, а затем те же силы в жидкости при переходе ее в пар. Именно эту цель он поставил себе во время стажировки в Гейдельберге. Там он сделал экспериментальное открытие – существование критической температуры, при которой в определенных условиях жидкость моментально превращалась в пар. Исследования капиллярности и поверхностного натяжения, проводимые в Германии, дали толчок дальнейшим попыткам Менделеева определить силы взаимодействий между молекулами, которые он связывал с химическим сродством. Причем химическое сродство в то время он рассматривал, как «механическое явление». Основной причиной взаимодействия химических частиц Дмитрий Иванович считал явление гравитации и при этом ссылался на Ньютона: «Еще Ньютон был убежден, что причина химической реакции лежит в простом молекулярном притяжении, обусловливающем сцепление…»

Таким образом, основным стержнем творчества Д.И. Менделеева является его стремление целостно представить окружающий мир. И вполне логично в связи с этим его дальнейшее исследование в области теории пределов в применении к органическим соединениям. Сформулировав эту теорию, Менделеев стал первым теоретиком в области органической химии в России. Согласно этой теории, которая была создана в 1861 году, все органические вещества подразделяются на достигшие предела, т.е. неспособные к реакциям присоединения, и не достигшие предела, стремящиеся при реакциях присоединения перейти в предельные состояния. В более широком понимании Менделеев заложил основы реакционной способности химических соединений, определив пределы их стабильности.

В дальнейшем Дмитрий Иванович с легкостью осуществил переход из органической химии, несмотря на очевидные успехи в этой науке, в неорганическую химию. Такой переход был несложным, поскольку Менделеев всегда или почти всегда проводил свои исследования в пограничных областях науки, отчетливо представляя, что только интегрированное знание дает объемное понимание и целостное представление о предмете изучения. Ступенькой к такому переходу становится упоминавшаяся ранее его

докторская диссертация, в которой он заложил основы нового учения о растворах. Естественно, занятия неорганической химией и написание учебника «Основы химии» понудили Дмитрия Ивановича навести определенный порядок в классификации элементов. Поэтому работа по написанию этого труда в период 1868-1871 гг. протекала параллельно с обоснованием и формулированием Периодического закона. Как писал Менделеев: «Эти «Основы» - любимое мое дитя. В них мой образ, мой опыт педагога и мои задушевные мысли…» Развивая учение о периодичности, Менделеев, может быть неосознанно, следовал законам диалектики и по сути дела в «Основах химии» проявил себя, как «философ в химии» (слова Чугаева). Открытое им явление периодического изменения свойств химических элементов в то время не имело физического подтверждения. Этим обусловлено, как полагает известный исследователь творчества Д.И. Менделеева д.х.н. Б.Н. Трифонов, обращение Менделеева в 1871 году к исследованию газов. По-видимому, Дмитрий Иванович полагал, что решение проблемы обоснования периодичности находится «в выяснении сил тяготения и изучения свойств среды, их передающей» (из работы Д.Н. Трифонова «Д.И. Менделеев. Нетрадиционный подход»). Поскольку роль среды играет мировой эфир, а эфир, по мысли Менделеева, это особый газ с очень малым весом (10^{-16} г в $м^3$), то исследования Д.И. Менделеева сводились к изучению расширения газов в широком интервале давлений и их сжимаемости. Несмотря на определенное критическое отношение к диалектике и ее законам, Дмитрий Иванович в своем творчестве следовал этим законам, в частности, закону отрицания отрицания, периодически возвращаясь на новом уровне к тем работам, которые были сделаны ранее. Его путь в науке напоминает движение по спирали, так же, как представил расположение элементов по атомным весам де Шанкуртуа в виде теллуровой спирали. Действительно, в 70 – 80 годы 19 века Менделеев вновь возвращается к растворам. В монографии «Исследование водных растворов по удельному весу», опубликованной в 1887 году, изложена сущность гидратной теории растворов (в общем понимании теории сольватации).

По мнению Менделеева растворы представляют собой «жидкие, непрочные определенные химические соединения в состоянии диссоциации». И далее, … «растворы не выделяются в область, чуждую атомистическим представлениям, они входят вместе с обычными определенными понятиями в круг тех понятий, которые господствуют ныне в учении о влиянии масс, о диссоциации и о газах, в то же время растворы представляют самый общий случай химического взаимодействия, определяемого сравнительно слабыми средствами…»

В работе, опубликованной в 1902г. и названной «Попытка химического понимания мирового эфира», Менделеев возвращается к исследованиям газов: «Уже с 70-х годов у меня назойливо засел вопрос: да что же такое эфир в химическом смысле? Он тесно связан с периодическою системой элементов, ею и возбудился во мне… Сперва и я полагал, что эфир есть сумма разреженных газов в предельном состоянии. Тепереш-

ний мой ответ иной… реального понимания эфира нельзя достичь, игнорируя его химизм и не считая его элементарным веществом: элементарные же вещества ныне немыслимы без подчинения их периодической законности…» Поэтому он ввел в периодическую таблицу нулевую группу и нулевой период.

Насколько это правомерно, мы не стали бы сейчас говорить, так как наши познания в области пико- и наномира только развиваются. Ясно, что представления Менделеева о мировом эфире в настоящее время не согласуются с современными представлениями о мире. Вместе с тем некоторые положения из многочисленных работ Дмитрия Ивановича, особенно представления о динамичных изменениях веществ при нарушении условий их формирования, являются основой современной теории самоорганизации.

4. ИДЕИ МЕНДЕЛЕЕВА О ВЛИЯНИИ СРЕДЫ И ЯВЛЕНИЯ САМООРГАНИЗАЦИИ

В общем виде самоорганизация систем объясняется переносом энергии и масс в определенном направлении, сопровождаемом чередующимися взаимодействиями, в свою очередь, приводящими к упорядочиванию системы. На первый взгляд, новые веяния в науке, связанные с наномиром и синергетикой, не имеют никакого отношения к Менделееву, но это только на первый взгляд.

Работы Д.И. Менделеева, касающиеся изоморфизма, капиллярности и поверхностного натяжения, гидратная теория растворов, а самое главное, его убеждение, подкрепленное экспериментально, о влиянии среды на большинство процессов, протекающих в Природе, предопределили развитие многих направлений в науке, в том числе изучение самоорганизующихся (самособирающихся) монослоев и самоассоциации наносистем. При этом форма и размеры образующихся наносистем определяются природой (строением и энергетикой) среды и/или носителя, в которой или на котором они формируются, а также энергетическими условиями, например, температурой.

Особый интерес в настоящее время представляют воззрения Менделеева о взаимодействиях молекул воды с молекулами или химическими частицами внесенных в воду растворяющихся веществ. Последние работы об изменении структуры воды под влиянием супермалых количеств высокоактивных веществ (наноструктур) представляют большую ценность для прогнозирования изменений свойств неорганических кристаллогидратов и материалов на их основе при введении в них гомеопатических концентраций активных добавок. Эти воззрения также имеют большое значение для создания новых эффективных водорастворимых лекарственных средств. Ниже приведем выдержку из работы, посвященной влиянию на воду сверхмалых концентраций примесей (СМК). Эта статья А. Самсонова «Как это может быть?», опубликованная в журнале «Экология и жизнь». Поскольку эта работа нам импонирует и соответствует нашим

представлениям, мы решили привести из нее следующие выдержки с минимальным изменением текста:

«Из теории растворов следует необходимость учета взаимодействия растворителя и растворяемого вещества. Учет того факта, что внесение примеси в воду может существенно изменить объемные и поверхностные характеристики самой воды, способен дать многое. Вода всегда имеет примеси. Поэтому вполне возможно, что изменяется уникальное сочетание примесных характеристик воды, модифицированной белком или иным активным веществом (по примесным компонентам, поверхностному натяжению, объемному содержанию микропузырьков и образующих их газов). Тогда, если растворение примеси вызвало изменение в свойствах воды-растворителя, то при добавлении новой воды разводится уже не примесь в воде, а сама вода, в которой первоначально проводилось растворение. Смешивается «измененная» и стандартная вода, что приводит к иному расчету концентрации, и в этом случае, если такого рода расчет работает, объяснение эффекта СМК будет вполне классическим.

Однако при сумасшедшем разведении (10^{-30} — 10^{-102}) не останется даже следов исходной воды, которой в единице объема было ровно столько, сколько определяется числом Авогадро $6{,}02 x 10^{23}$, и потому стоит задуматься о неклассических объяснениях...

Неклассическое (но не противоречащее теории растворов!) объяснение действия эффекта СМК может заключаться в предположении, что примесь вызывает образование определенных структур воды во всем объеме или на поверхности, от которой, как показывает история развития науки (например, в связи с открытием сверхтекучести гелия), весьма нелегко избавиться. Отмеченная в статье В.Е. Жвирблиса страсть воды к ассоциации, структурообразованию сегодня бесспорна. Более того, данные ИК-спектроскопии показывают, что существует широкий и почти непрерывный спектр структур. Реальная вода представляет набор объемных сетевых структур, в каждую из которых входит до сотни молекул воды…

В сильно разбавленных растворах (там, где зарождается эффект СМК) мы можем столкнуться с автоволновым процессом, когда структурные ансамбли переходят из одного выделенного состояния в другое под действием самовозбуждающихся в растворе волн неравновесных условий. Периодические реакции Жаботинского—Белоусова сегодня прочно вошли в обиход науки.

Быть может, в воде запускается некоторая периодическая реакция — циклический переход одной структуры воды в другую, в результате которого подобные структуры размножаются? Возбудив один или несколько таких процессов в объеме воды, исходная примесь, видимо, становится уже не нужна.

Дальнейшее добавление воды в раствор должно приводить к разрастанию процесса самокопирования структур. В результате критическим экспериментом для «структурного» механизма должно стать изучение зависимости эффекта СМК от температуры. Возможно, критическим параметром является также время, прошедшее от очеред-

ного разбавления до обнаружения эффекта...» Как заметил читатель, автор статьи практически полностью зависим от высказанных Менделеевым суждений.

5. ВОЗЗРЕНИЯ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА И СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И ГИПОТЕЗЫ

В настоящее время мы отлично представляем, что периодичность свойств химических элементов обусловлена послойным построением электронных оболочек атомов и объясняется довольно строго волновой моделью атома. Как известно, волновая модель атома и квантовая механика Бора появились, по сути, при "подгонке" условий квантования к эмпирическому уравнению Ридберга:

условие Бора - $2\pi r = n\lambda$;

уравнение Ридберга - $\nu/c = R(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$,

где n_1 и n_2 – числа арифметического ряда, ν - частота колебаний, c - скорость света, λ - длина волны, R – постоянная Ридберга. Известно также, что энергия кванта определяется как $\varepsilon = h\nu$.

Если выразить частоту ν в уравнении энергии кванта через уравнение Ридберга, то окажется, что эта энергия пропорциональна разности обратных квадратов натуральных чисел:

$$\varepsilon = hcR\,(1/n_1^2 - 1/n_2^2) = h\,c\,R\,\{(n_2^2 - n_1^2)/(n_1^2 n_2^2)\}.$$

Таким образом, энергия кванта, соответствующего определенной линии атомного спектра, зависит от произведений натуральных чисел и их квадратов.

Поскольку уравнения Ридберга и Мозли имеют близкую форму написания, иначе функции зависят от квадратов чисел арифметического ряда, являющихся эффективными квантовыми числами, которые отражают формы орбиталей в атомах, то можно полагать, что волновая природа атома непосредственно связана с периодичностью повторения отдельных числовых значений, характеризующих формы электронных облаков в пространстве. Тогда закон отрицания отрицания должен проявиться в таких числовых рядах, как квадраты и произведения чисел. Попробуем сопоставить периодическую таблицу Менделеева с таблицами квадратов чисел и умножения. Вариантов форм электронных облаков четыре, а число их перестановок не превышает 10. Аналогично в периодической таблице Менделеева количество периодов и групп не превышает число 10. Поэтому принимаем следующие условия для анализа квадратов и произведений чисел: квадраты чисел, превышающих 10, заменяем суммой цифр, представляющих число таким образом, чтобы полученное значение числа не превышало десяти. Например, 16

представим как 7, 25 - тоже 7, 12 соответствует 3, а 36 – 9. При указанном условии получим для квадратов чисел ломаную линию, напоминающую кривую проекции графического отображения уравнения Шредингера. Эта линия многократно повторяется по всему полю квадратов чисел и включает всего четыре числа: 1, 4, 7, 9.

Для произведений, используя тоже условие преобразования чисел, получим набор ломаных линий (восемь линий) и одну прямую (при умножении на 9). Представляет интерес тот факт, что количество ломаных линий точно совпадает с числом групп в периодической таблице Менделеева, а изменение характера этих линий соответствует усилению металлических свойств по направлению к первой группе и уменьшение их по направлению к восьмой. С первой по четвертую линии видно нарастание чисел, а, начиная с пятой ломаной линии изменения чисел идут в обратном порядке. Девятая линия представляет собой прямую линию с повторением цифры 9.

Таким образом, анализ произведений чисел в какой-то степени корреспондируется с предложенной Менделеевым таблицей, включая нулевую (девятую) группу. Это свидетельствует о единстве Природы, когда периодичность имеет место не только в алфавите Природы, периодической таблице Менделеева, но и в числовых рядах, построенных из отдельных повторяющихся кирпичиков – цифр.

Вполне вероятно, что возмущение среды за счет электронных облаков в атомах можно рассматривать, как распространение в пространстве затухающих волн. Однако если учесть, что слабые возмущения среды имеют волновой характер с соответствующей периодичностью, как говорил Менделеев, и не происходит мгновенной диссипации соответствующих искажений плотности среды (в фоне), то взаимодействие частиц в глубоком вакууме, вероятность столкновений которых практически равна нулю, можно объяснить за счет интерференции волн и роста интерференционной энергии, согласно воззрениям Рюденберга. Объяснение сближения химических частиц и образование химических связей возможно расширить в общефилософском аспекте на картину образования элементарных частиц за счет интерференции волн в пространстве, понимая под этим, что поле и излучение имеют определенные флуктуации плотности.

В связи с этим уместно вспомнить серию работ Я.Б. Зельдовича с соавторами о рождении элементарных частиц при взаимодействии гравитационных полей. Естественно, возникает вопрос о сохранении условий квантования в атоме и в полях (излучениях) различной природы, а также о взаимном влиянии дискретных полей.

Любые тела, вещества и химические частицы имеют свои гравитационные, магнитные и электрические поля. При этом происходит искажение геометрии и энергии пространства в месте нахождения соответствующих тел или частиц и в ближайшем их окружении. Созданные флуктуации плотностей в пространстве приводят к изменению характера и скорости протекающих между химическими частицами, веществами и телами процессов. Тогда временные промежутки, устанавливаемые в соответствии с протекающими процессами, будут зависимы от искажений геометрии и энергий простран-

ства в окрестности частиц. Это, в свою очередь, определяется характером и энергией интерференции распространяющихся «в фоне» (или в мировом эфире, согласно Менделееву) флуктуаций (волн), порождённых колебаниями частиц, дискретностью потоков излучений (полей).

Интенсивность интерференции определяется квадратами амплитуд колебаний соответствующих составляющих рассматриваемых объектов. Если придерживаться той же общей логики, то образование более сложных систем по сравнению с атомами, должно быть обусловлено теми же причинами, что и образование элементарных частиц и атомов с учётом соответствующего числа перестановок и с подчинением тем же правилам квантования, т.е. энергетические параметры более сложных систем вполне резонно связывать с квадратами и произведениями чисел арифметического ряда. Переход от микро- к макромиру, от элементарных частиц к агрегатам молекул , потокам роёв частиц, а также от процессов на атомном и молекулярном уровнях к процессам в реальных аппаратах и системах при предлагаемом подходе в общем философском плане возможен только при «ступенчатом движении» или системном подходе с применением принципов и методов согласования.

Здесь нужно определить, что процессы самоорганизации обусловлены и большей степени влиянием среды и периодических возмущений, иногда сравнительно малых, но вполне достаточных для установления определённой периодичности чередования структурных единиц в системе.

Если рассматривать образование химической связи как результат интерференции волн – электронных облаков, понимая под этим, что рост электронной плотности в межъядерном пространстве взаимодействующих атомов сопровождается увеличением интенсивности колебаний и «рождением нового осциллятора», то нужно признать изменение возмущений пространства, которое, в свою очередь, приведёт к направленному искажению геометрии системы в данной области пространства. Изменением вклада интерференционной энергии в образование химических связей можно объяснить разницу в их природе. Увеличение вклада интерференционной энергии при взаимодействии химических частиц может привести к разделению зарядов и образованию ионов, а также к изменению характера взаимодействия – росту зарядового и заряд - дипольного взаимодействий. Это в ряде случаев определяет перераспределение, а иногда перенос, зарядовых плотностей, с изменением структуры системы.

Возникновение за счет роста энергии интерференции в определенном направлении перемещений заряда с образованием определенного вида химических связей способствует образованию цепочечно-пачечных, плоскостных, цилиндрических (тубулярных) и клубковых (глобулярных) структур в зависимости от количества и природы первоначально образовавшихся фрагментов ("зародышей"). При анализе процессов радикальной сополимеризации и полимеризации, например, показано, что геометрия расту-

щих цепей уже определена на пятой стадии процесса, когда восемь атомов углерода соединены ковалентными связями.

Значительную роль при рассмотрении протекания направленных процессов получения и превращений наноструктур, наночастиц и наносистем, процессов, связанных с самоорганизацией, играют структурированные и самоорганизующиеся среды. Здесь мысли Менделеева о влиянии среды на силы сцепления молекул и атомов, его воззрения о возможных искажениях в структурах частиц и их свойствах при воздействии на них мирового эфира начинают приобретать новое значение.

В заключении следует сказать, что творческое наследие гениального ученого-энциклопедиста Дмитрия Ивановича Менделеева еще требует кропотливого изучения, особенно, в приложении к новым реалиям в науке и в промышленности для того, чтобы, как говорил Менделеев, "посев научный взошел для жатвы народной".

УДК 662.615.1

О ПРОСТРАНСТВЕННОЙ КОМПОНЕНТНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ БАЗОВЫХ БАЛЛИСТИТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В АСПЕКТЕ ЕЕ ВЛИЯНИЯ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ

О.Я.РОМАНОВ

Балтийский государственный технический университет им. Д.Ф.Устинова, Санкт-Петербург, Россия

АННОТАЦИЯ. Осуществляется проверка гипотезы влияния неравномерного распределения по объему основных компонентов баллиститов, которые обычно считаются гомогенными композициями, на реализацию локально-нестационарного механизма горения. Произведен расчет межмолекулярного взаимодействия нитратов, рассмотрена решеточная модель истинного раствора мономер-полимер и модель капиллярно-пористого тела.

Сделан вывод об отсутствии термодинамических факторов, препятствующих взаимному неограниченному растворению компонентов. Решена задача о проникновении растворителя в индивидуальную частицу НЦ. Сделан вывод: неравномерное распределение компонентов является задающей функцией (задающим полем) в реализации локально-нестационарного горения баллиститного топлива.

ВВЕДЕНИЕ

Впервые сведения о реализации локально-колебательного механизма горения баллиститных порохов и смесевых топлив были изложены Г.Г.Шелухиным в 1965 г. на конференции в Институте химической физике, что вызвало оживленную дискуссию [1]. Позднее К. И. Синаев предложил термин «очагово-пульсирующий механизм» применительно к горению пиротехнических составов, а затем и нитроглицериновых порохов [2]. Для объяснения этого феномена рассматриваются две гипотезы: воздействие локальной неоднородности компонентного состава топливной массы и проявление локальной неустойчивости процесса горения. В пользу второй гипотезы в чистом виде могли бы свидетельствовать данные о горении гомогенных веществ. К таковым часто относят базовые баллиститные композиции нитроглицерин - нитроцеллюлоза (НГЦ-НЦ). Однако такое представление требует обсуждения.

Известны экспериментальные данные о влиянии на скорость горения баллиститов сорбционной способности исходной НЦ и существование связи между изменением скорости горения от объемного соотношения полимер-растворитель и соответст-

вующим изменением давлений паров растворителя над системой. Таким образом, скорость горения оказывается зависящей от термодинамического сродства растворителя (НГЦ) к полимеру (НЦ).

Существовали два различных представления о фазовом составе системы НГЦ-НЦ. По одному из них (А.С. Бакаев и сотр.) система не является однофазной и может находиться в устойчивом состоянии до массовой концентрации растворителя 0.5, рассматриваемой как предел термодинамической устойчивости системы. По второму (И.В.Тишунин) пластифицированная масса НЦ – истинный раствор полимера. Окончательное суждение осложнялось тем, что теоретически возможен вариант системы в виде наполненного жидкостью капиллярно-пористого тела, и изотерма сорбции может совпасть с зависимостью, которая трактуется как зависимость упругости пара от концентрации компонентов истинного раствора.

Требовалось исследование термодинамической совместимости компонентов системы НГЦ-НЦ, изучение кинетики проникновения НГЦ в нитроцеллюлозу и выяснение вопроса о степени дисперсности поглощенного НГЦ, необходимого для установления состава системы. Тогда становится возможным определение распределений компонентов по объему топлива и его влияние на локальные характеристики процесса горения. Актуальность проблемы сохраняется [3] и ниже освещаются эти вопросы.

О МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ СВЯЗИ КОМПОНЕНТОВ БАЛЛИСТИТНОГО ТОПЛИВА

Вывод термодинамических функций для пластифицированных нитроглицерином масс нитроцеллюлозы в терминах межмолекулярного взаимодействия представляет известные трудности. Из экспериментов известно, что практически вся энергия взаимодействия молекул приходится на связь нитратных групп, причем ее величина намного превосходит среднюю энергию ван-дер-ваальсовых сил. По температурной зависимости давления паров над чистым растворителем и над пластифицированной НЦ можно оценить энергию, приходящуюся на одну связь, в 30 - 40 кДж/моль. Это свидетельствует о высокой степени ассоциации растворителя и прочности связей при сольватации.

Индивидуальную молекулу низкомолекулярных компонентов баллиститного топлива, НГЦ и ДНТ и звено НЦ следует рассматривать как совокупность нескольких силовых центров, каждый из которых является относительно самостоятельным осциллятором, образующим мгновенные виртуальные мультиполи.

Рассмотрим на примере молекулы НГЦ, находящейся в окружении себе подобных молекул, пространственное изменение потенциальной энергии взаимодействия.

На рис.1 изображена стереохимическая структура молекулы НГЦ, построенная по данным монографии [4]. Условно два атома С и две нитратные группы совмещены с плоскостью чертежа поворотами относительно линии связей, с сохранением валентных

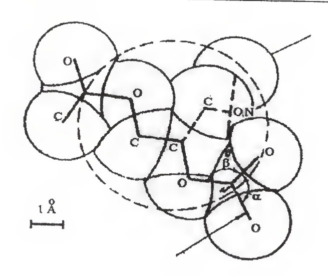


Рис.1. Стереохимическая структура молекулы НГЦ (2 атома и 2 нитратные группы совмещены с плоскостью горения, атомы H не показаны): ∠ONO (α) = 125°, ∠ONO (β) = = 11 7° 30', остальные углы близки к тетраэдрическому, составляющему 109°28'

углов. Атомы H ради ясности чертежа не показаны. Для представления об объеме молекулы проведены сферы со средними ван-дер-ваальсовыми радиусами для каждого атома. Штриховой линией изображена сфера со средним радиусом молекулы, который получен из предположения о тетраэдрической, упаковке молекул НГЦ. При таком расчете радиус этой сферы минимален, и тем более легко видеть, что каждая нитратная группа может попасть в объем, занимаемый соседней молекулой. Близкое расположение активных групп соседних молекул - свидетельство сильной межмолекулярной связи. Из рис.1 также следует, что ориентация в пространстве каждой нитратной группы обособленной молекулы практически произвольна.

Возможные варианты межмолекулярной связи: нитратная группа одной молекулы с нитратной группой молекулы, нитратная группа одной молекулы с ненитратным «контактным» участком другой молекулы и, наконец, взаимодействие двух ненитратных контактных участков. Такое деление отнюдь не отрицает наличия потенциальной энергии связи каждого контактного участка, т. е. отдельной характерной группы атомов молекулы со всеми остальными группами атомов второй молекулы (учитывается в расчетах ниже).

В силу высоких значений экспериментально наблюдаемой энергии связи нитратных групп, сравнимых по величине с энергией водородных связей, целесообразно использовать электростатическую теорию межмолекулярного взаимодействия. Приемлемость модели существенно зависит от точности определения орбитальных углов и

распределения зарядов, поэтому приводимый ниже расчет не претендует на большую точность, а скорее служит иллюстрацией механизма взаимодействия нитратных групп.

Будем строить электростатическую модель группы ONO_2. Воспользуемся адиабатическим приближением квантовой механики в определении взаимодействия частиц, сильно различающиеся по массе. Колебательным движением ядер пренебрегаем, считаем их закрепленными в центрах колебаний. Связи жесткие. Тогда основной задачей станет отыскание центров тяжести полей вероятностей электронной плотности с учетом валентного взаимодействия между атомами.

Трехэлектронное взаимодействие в полуторной связи O---N легко учитывается в приближенном методе расчета - методе молекулярных орбит [4]. Воспользуемся его простейшей модификацией - методом ЛКАО (линейной комбинации атомных орбит) - в соответствии с точностью расчета. В этом случае волновые функции электронов, находящихся на молекулярных орбитах, составлены как линейные комбинации атомных волновых функций. Согласно принципу Паули на орбите с минимальной энергией находятся $2p_x$ электрон азота и $2p_x$ электрон кислорода, на орбите следующего энергетического уровня - $2p_z$ электрон кислорода.

С использованием волновых функций многоэлектронного водородоподобного атома волновые функции двух электронных орбит с нижними значениями энергии приобретут вид:

$$\psi_1 = \frac{0.56}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{z_N}{a_O}\right)^{\frac{5}{2}} r_N e^{-z_N r_N 2a_O} \sin\theta_N e^{i\varphi_N} + \frac{0.83}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{z_O}{a_O}\right)^{\frac{5}{2}} r_O e^{-z_O r_O 2a_O} \sin\theta_O e^{i\varphi_O} \qquad (1)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{z_O}{a_O}\right)^{\frac{5}{2}} r_O e^{-z_O r_O 2a_O} \sin\theta_O e^{i\varphi_O}$$

где z - порядковый номер атомного ядра: r, θ, φ - сферические координаты; a_0 - первый боровский радиус атома водорода; O,N – индексы, указывающие на принадлежность к соответствующим ядрам O и N.

Для одинарной связи O - N аналогичным путем получена ψ, тождественная ψ_1 соотношения (1).

Теперь, зная, что квадрат волновой функции равен плотности вероятности пребывания электрона в данной точке пространства, нетрудно найти положение центров тяжести электронных облаков. Задача эквивалентна отысканию центра тяжести неограниченного тела переменной плотности.

На рис. 2 в аксонометрии показано распределение зарядов в электростатической модели нитратной группы. Было принято, что центры тяжести 1s электронов совпадают с равновесными положениями ядер, а каждое из 2p электронных облаков разбито на две симметричные относительно ядра части со своими центрами тяжести.

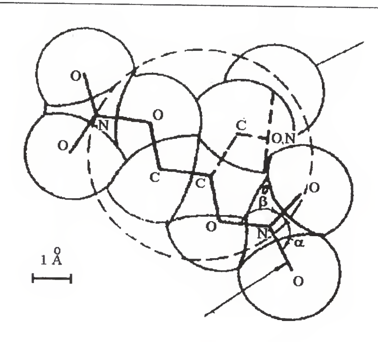


Рис. 2. Электростатическая модель нитратной группы

Наконец, электронные облака валентных электронов, находящихся на молекулярных орбитах, разбивались на три участка по линии валентной связи координатами ядер.

Электростатическое взаимодействие входит составной частью в общее выражение энергии взаимодействия двух нитратных групп, которое, в пренебрежении малым индукционным эффектом, имеет вид:

$$u = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{1/I_1 + 1/I_2} \frac{1}{R^6} + \frac{B}{R^{12}} , \qquad (2)$$

где q_i, q_j, - электрические заряды двух взаимодействующих нитратных групп; r_{ij} - расстояние между соответствующими зарядами; α_1, α_2 - средние поляризуемости 1 и 2-й нитратных групп; I_1, I_2 - потенциалы ионизации 1 и 2-й нитратных групп; R - расстояние между центрами тяжести нитратных групп; B - эмпирический коэффициент. Первый член выражения (2.10) учитывает кулоновскую энергию взаимодействия, второй - дисперсионную, третий - отталкивательную.

Установлено наличие двух потенциальных ям (рис. 3), различающихся величиной u, причем меньшей потенциальной энергией обладает вариант, когда плоскости треугольников ONO взаимодействующих нитратных групп параллельны (тип I), и несколько большей, когда они перпендикулярны (тип II) (рис.4). На расстояниях между центрами тяжести групп порядка 3.5Å и выше тепловое движение нарушает взаимную ориентацию, которая переходит в случайную.

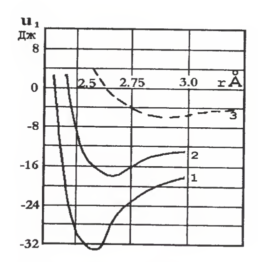


Рис. 3. Потенциальная энергия взаимодействия двух нитратны групп: 1 — по типу I; 2 - по тип II; *3* — при взаимодействии с осто вом другой молекулы

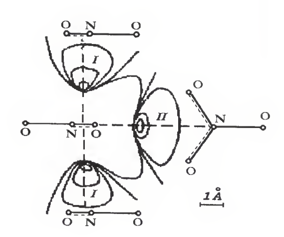


Рис. 4. Пространственное расположение потенциальных ям во взаимодействии нитратных групп

Величина B в формуле (2) найдена из предположения о том, что низкомолекулярные нитраты в конденсированном состоянии взаимодействуют своими нитратными группами по типу I. При этом учитывалось, что к определенной согласно (2) величине u необходимо прибавить потенциальную энергию, вызванную остальными атомами двух соседних молекул, согласно Лондону [5]:

$$u_0 = -\frac{1}{R^6}\left[\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{2kT} + \mu_1^2\alpha_2 + \mu_2^2\alpha_1 + \frac{3}{2}\alpha_1\alpha_2\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}\right]\left(\frac{6\rho}{R} - 1\right), \qquad (3)$$

где $\mu_{1,2}$ – суммарные дипольные моменты, отнесенные к центрам тяжести соседних молекул; $\alpha_{1,2}$ – средние поляризуемости соседних молекул, $I_{1,2}$ - их потенциалы ионизации; $\rho = 0.28$ Å.

Вычисленная при $\mu = 2.9$ дб, $R = 6.5$ $R_I = 2.1$ Å, $I = 920$ кДж/моль, $\alpha = 22$ Å^3 и $T = 300$К, согласно формуле (2.11), $u_0 \approx -4.2$ кДж/моль. Тогда $u_I \approx -35$ кДж/моль, $B = 3.6 \cdot 10^6$ кДж Å^{12} /моль, $R_I = 2.1$ Å, $u_{II} \approx -25$кДж/моль, $R_{II} = 2.6$ Å (I и II – индексы указанных двух типов взаимодействия).

Вычисленная при $\mu = 2.9$ дБ, $R = 6.5$ $R_I = 2.1$ Å, $I = 920$ кДж/моль, $\alpha = 22$ Å^3 и $T = 300$К, согласно формуле (2.11), $u_0 \approx -4.2$ кДж/моль. Тогда $u_I \approx -35$ кДж/моль, $B = 3.6 \cdot 10^6$ кДж Å^{12} /моль, $R_I = 2.1$ Å, $u_{II} \approx -25$кДж/моль, $R_{II} = 2.6$ Å (I и II – индексы указанных двух типов взаимодействия).

На рис.4 показаны изопотенциальные кривые, нанесенные в пространстве около одной из нитратных групп. Из их рассмотрения следует, что для образования связи по типу I необходимо, чтобы одна из соседних молекул обладала свободой вращения относительно своего центра тяжести и достаточно свободным вращением нитратных групп. По-видимому, все низкомолекулярные нитраты обладают этим свойством. В тех случаях, когда обе молекулы имеют заторможенное вращение, реализация взаимодействия по типу I затруднена и связь II более естественна. Таким свойством могут обладать, например, звенья жестких макромолекул НЦ.

Предполагая, что в стеклообразной НЦ элементарная ячейка близка по своему строению элементарной ячейке кристаллита целлюлозы по Майеру и Мишу (поправка вводится лишь на изменение объема при переходе от Ц к НЦ в соответствии со значениями плотностей) и, учитывая устойчивую конформацию α - D - глюкозных остатков, получаем пространственное расположение звеньев НЦ согласно рис. 5. Очевидно, может осуществиться только связь с перпендикулярным расположением групп ONO_2 (тип II).

В пластифицированных массах НЦ молекулы растворителя - нитрата могут образовать более прочные связи со звеньями НЦ (тип I). Разность значений энергии ям I и II высвобождается при растворении и служит причиной значительных тепловых эффектов растворения НЦ.

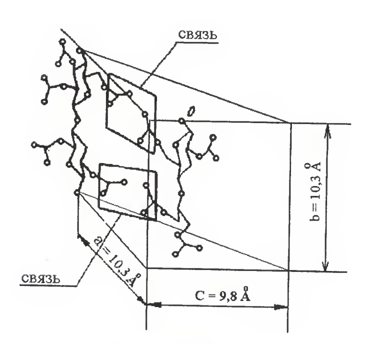


Рис. 5. Реализация нитратных связей в НЦ

Аналогичные расчеты для взаимодействия групп NO_2 и ONO_2 показывают, что величина потенциальной ямы I такая же, как и в случае нитратных групп, а ямы II — меньше (штриховая линия на рис. 3).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ МАСС НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Воспользуемся обычным приемом, применяемым для установления границ термодинамической совместимости компонентов. Предположим, что осуществляется молекулярное взаимное диспергирование НЦ и НГЦ, т.е. образование раствора при всех концентрациях компонентов. Концентрация компонента, начиная с которой химический потенциал превысит таковой для чистого вещества, будет служить границей совместимости.

Благодаря специфике межмолекулярного взаимодействия нитратных групп, характеризуемой резкой анизотропией молекулярного силового поля, к теоретическому определению термодинамических функций истинных растворов нитратов необходимо привлечь теорию, в которой возможен учет ориентационного эффекта во взаимодействии [6].

Допущения, лежащие в основе решеточной модели раствора: предполагается, что раствор и чистые компоненты обладают квазикристаллической структурой с одинаковым координационным числом; производится учет взаимодействия лишь между молекулами, расположенными в непосредственной близости друг от друга, так что среднее состояние каждой молекулы является функцией состояния только ближайших соседей.

Потенциальная энергия раствора разбивается на две не зависящие друг от друга части: конфигурационную, связанную с положениями центров колебаний молекул, совпадающих с узлами квазикристаллической решетки, и акустическую энергию колебаний центров масс около узлов решетки. В предположении о зависимости акустической энергии только от числа молекул в растворе нетрудно показать, что связанная с ней часть интеграла состояний при постоянном числе молекул постоянна, и все описания термодинамических свойств системы приходятся на конфигурационную часть интеграла состояний.

Размеры молекул компонентов раствора близки по величине и форме, так что осуществляется свободное взаимное замещение ими друг друга в узлах квазикристаллической решетки. Для растворов полимеров, поскольку в качестве термодинамической единицы обычно фигурирует сегмент, состоящий из нескольких звеньев полимерной цепи, это требование заменяется на условие взаимного замещения сегмента и соответствующей ему группы из определенного числа молекул низкомолекулярного растворителя.

В наиболее общем виде учет ориентационного эффекта, свойственного молекулам нитратов, разработан в теории Баркера [6] применительно к низкомолекулярным жидкостям. Ее развитие на полимеры и их растворы приводит к определению термодинамических параметров пластифицированных масс НЦ. Баркер дает зависимости для расчета термодинамических функций раствора в «квазихимическом» приближении с учетом вероятностей межмолекулярных связей.

$$\Phi \approx F = - kT \ln G + kT \sum_{A,\mu}{}' N^A Q_I^A \ln\left[\frac{X_I^A}{\left({}^{ат}X_I^A\right)}\right] \qquad (4)$$

$$H \approx E = - 2NkT \sum_{A,\mu}{}' N^A Q_\mu^A \ln\left[\frac{X_\mu^A}{\left({}^{ат}X_\mu^A\right)}\right] \qquad (A, B = 1,2, \ldots M)$$

где Ф, F, H, E - конфигурационные части термодинамического потенциала, свободной энергии, энтальпии и внутренней энергии системы, состоящей из N молекул; A, B — компоненты из числа M компонентов системы; μ, ν - виды контактных участков молекул компонентов; Q_μ^A - число контактных участков молекулы компонента A μ-го класса; N^A - число молекул компонента A; Σ' включает в себя члены с $\mu^A \equiv \nu^B$; N - полное число частиц в системе, G - число конфигураций раствора. Величина G зависит от числа конфигураций в предположении атермичности раствора G_0 и энергии взаимодействия контактных участков молекул между собой. В свою очередь, G_0 определяется числом способов распределения молекул полимера различной длины по узлам квазикристаллической решетки [6].

Представим в качестве модели рыхлого полимера квазикристаллическую решетку, часть узлов которой занята звеньями полимера, а часть свободна. Вакантные места, «дырки», по терминологии жидкого состояния, могут заниматься отдельными звеньями, освобождающими свои узлы, которые становятся вакантными. Так происходит обмен местами, аналогичный обмену растворителя с отрезками цепи полимера. Учитывая, что кинетической единицей полимера, способной к обмену; является сегмент, состоящий из нескольких звеньев, введем предположение о соединении вакантных узлов в группы, конгруэнтные сегменту полимера. Таким образом, рыхло упакованный полимер с термодинамической точки зрения формально подобен раствору, одним из компонентов которого является плотно упакованный полимер, другим - пустоты. Ввод низкомолекулярного растворителя в рыхлый стеклообразный полимер приводит к тому, что часть молекул растворителя стремится заполнить вакантные места, а часть раствориться в областях с плотной упаковкой, увеличивая число мест квазикристаллической решетки. На первый взгляд казалось бы, вначале должно произойти заполнение вакантных мест, а затем растворение. Однако это не так и, если отвлечься от

кинетики проникновения растворителя в полимер, то сравнением термодинамической вероятности того и другого пути можно указать направление суммарного процесса проникновения растворителя в полимер.

В исходном полимере N_r молекул r-мера заполняют rN_r узлов квазикристаллической решетки, m_0rN_r узлов остаются вакантными ($m_0<1$). При вводе растворителя в полимер число вакантных мест уменьшается, и текущее значение составляет mrN_r. Одновременно увеличивается число мест в квазикристаллической решетке N_s .

Очередная молекула растворителя, проникая в полимер, может либо занять одно из вакантных мест, и тогда число конфигураций увеличится в $\frac{mrN_r}{N_1+1}$ раз в предположении $r \approx q$, либо создать новый узел, и тогда число конфигураций увеличится в $\frac{N_s+1}{N_1+1}$ раз.

Вводя относительные вероятности и перейдя от дискретных величин к непрерывным, что возможно при больших числах, получаем следующую систему уравнений:

$$dN = \frac{N_s+1}{N_s+1+\overline{m}} dN_1$$

$$-d\overline{m} = \frac{\overline{m}}{N_s+1+\overline{m}} dN_1 \qquad (5)$$

$$N_s = N_1 + rN_r + \overline{m}$$

где $\overline{m} = mrN_r$.

Начальные условия $N_1 = 0$; $\overline{m} = \overline{m}_0$; $N_s = N_{s0} = rN_r + \overline{m}_0$.

Вводя объемную долю полимера $\varphi = \frac{rN_r}{rN_r + N_1}$, имеем связь m с объемной долей полимера в растворе:

$$m\varphi = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + m_0(m_0+1)\varphi^2} \qquad (6)$$

Очевидно, такой же результат получится, если оперировать в качестве термодинамических единиц сегментами полимера. Тогда число конфигураций изменяет не одна молекула растворителя, а группа из σ молекул, занимающая дырку, конгруэнтную сегменту полимера (в этом случае все значения N нужно разделить на σ).

Были приняты следующие данные для расчета: - 39 кДж/моль - энергия взаимодействия нитратных групп по типу I (низкомолекулярные нитраты в связи между собой и с НЦ); - 4 кДж/моль – энергия взаимодействия прочих контактных участков между собой; - 4 кДж/моль – энергия взаимодействия между нитратными и прочими контактными участками между собой; - 26 кДж/моль – энергия взаимодействия нитратных групп по типу II (НЦ); дырки имеют, естественно, нулевые значения взаимодействия со своим окружением; $z = 10$; $\sigma = 2$; $r = 1000$.

Результаты расчета для чистых нитратов даны в таблице.

Нитрат	H, кДж/моль	ΔS, Дж/моль К
Мономер с тремя нитратными группами	- 73.5	- 25.4
Мономер с двумя нитратными группами	- 55.5	- 21
Мономер с одной нитратной группой	- 38	- 13.3
Нитроцеллюлоза (12% N)	- 44*	- 18.8*

* В расчете на моль звеньев. ΔS - избыточная энтропия, вязанная с ориентацией молекул; $\Delta S = k\,(\ln G - \ln G_0)$.

Аналогичные расчеты для смесей низкомолекулярных нитратов дают энтропию растворов, практически не отличающуюся от энтропии идеальных растворов, и нулевой тепловой эффект при всех концентрациях, т.е. указанные растворы подчиняются закономерностям идеальных растворов. Это полностью отвечает известным экспериментальным данным по смесям растворителей для НЦ: НГЦ, ДНТ, НГЛ, ДЭГДН, ТЭГДН и др.

Выше была отмечена стерическая невозможность у нитратных групп НЦ вступить в наиболее выгодное взаимодействие вследствие жесткости полимерной цепи. Потенциальная энергия связи имела лишь относительный минимум. Низкомолекулярный растворитель НГЦ, обладая подвижностью и свободой вращения около центра тяжести молекулы, не встречает препятствий для образования связи как между нитратными группами себе подобных молекул, так и во взаимодействии с нитратными группами НЦ с абсолютным минимумом потенциальной энергии (тип I). Поскольку движение относительно, достаточно условия свободы движения одной молекулы, участвующей в первой связи. С переходом на низший энергетический уровень выделяется часть энергии, равная половине разности между уровнями, что составляет - 6.5 кДж/моль.

Благодаря этому термодинамическая вероятность, образования связи нитратных групп НЦ и НГЦ в exp(6500/RT) раз больше вероятности образования связи одноименных молекул. При T = 300K - в 13.6 раза. Таким образом, механизм сольватации НЦ заключается в экранировании одной нитратной группой растворителя одной нит-

ратной группы НЦ. Такой взгляд на механизм сольватации был высказан Д.И.Гальпериным на основе экспериментальных данных. Здесь получено его термодинамическое подтверждение.

На рис. 6 показано сравнение тепловых эффектов растворения НЦ в НГЦ, полученных теоретически и экспериментально. На рис. 7 проведено сравнение депрессии упругости паров над системой НГЦ - НЦ, полученное различными авторами, с теоретической кривой.

Из экспериментов известно, что при концентрации НГЦ свыше 0,5 в системе НГЦ — НЦ изменение его химического потенциала, по сравнению с чистым веществом, практически равно нулю. В то же время теория не дает термодинамического предела существования раствора. Возможное объяснение этих факторов следует искать в кинетических особенностях образования системы НЦ - растворитель.

При вводе растворителя в НЦ, когда его концентрация еще достаточно мала, практически все его нитратные группы контактируют с нитратными группами НЦ. С повышением концентрации растворителя до стехиометрической по функциональным группам отношение гетерогенных нитрат-нитратных контактов к числу гомогенных стремится к отношению соответствующих термодинамических вероятностей. Дальнейшее повышение концентрации растворителя приводит к практически полному насыщению всех функциональных групп примерно к 45—50% весовой концентрации растворителя. Следовательно, энергетический фактор, обусловленный взаимодействием гетерогенных контактов, к этому моменту исчерпывается (дифференциальная энтальпия растворителя становится равной нулю). Остается лишь энтропийный фактор, который,

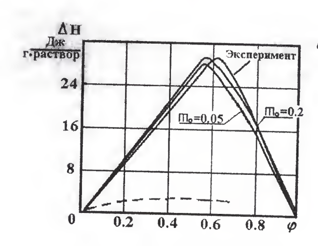


Рис.6. Тепловой эффект растворения НГЦ в НЦ

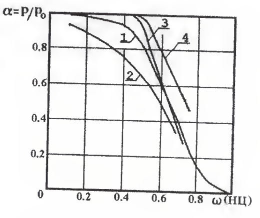


Рис. 7. Изменение депрессии упругости пара НГЦ над системой НЦ-НГЦ: 1 – расчет, 2-4 – эксперимент

по-видимому, недостаточен, чтобы при температурах изготовления и выдержки, применяемых в обсуждаемых экспериментах 70 - 80°С, обеспечить дальнейшее проникновение растворителя в жесткий полимер, уже частично им заполненный до полного выравнивания концентрации. Снятие подогрева, при котором система выдерживается, приводит к «замораживанию» незакончившегося процесса проникновения растворителя.

О ВОЗМОЖНОСТИ ДИСПЕРСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ В КАПИЛЛЯРАХ И ПОРАХ НЦ

Выше было указано, что зависимость давления паров растворителя над баллиститным порохом могла бы отождествляться с изотермой сорбции капиллярно-пористого тела.

Если ввести предположение о равновесности системы жидкость - капиллярно-пористое тело, а также условие, что заполнение пор жидкостью происходит последовательно, начиная с пор, обладающих наибольшим капиллярным потенциалом [7] и, в качестве модели капиллярно-пористого тела выбрать жесткое тело с несквозными непересекающимися капиллярами постоянного радиуса, то придем к максимальной величине контактной энергии, выделяющейся в процессе заполнения пор жидкостью, отнесенной к единице объема, т. е. будет дана верхняя оценка тепловыделению при взаимодействии компонентов.

Площадь поверхности капилляров, занятых жидкостью, в единице объема капиллярно-пористого тела составляет

$$F = \int_0^r \frac{2}{r}\left(\frac{dS}{dr}\right)dr\,,$$

где r – радиус капилляра, S – доля площади поперечного сечения, занятая жидкостью.

С учетом кривой r(ω), полученной на основе $\frac{p}{p_0}$(ω), *F* однозначно определяется как функция от ω (здесь ω - массовая доля полимера, p_0, p – давление пара над чистым растворителем и над капилляром соответственно).

Можно оценить верхнее значение удельной избыточной энергии контакта растворителя с поверхностью занятых капилляров, предполагая, что все нитратные группы поверхностного слоя НГЦ вступили в контакт с нитратными группами НЦ. На основе приведенных выше расчетных данных эта величина составляет $-\Delta h = 1.76 \cdot 10^{-6}$ Дж/см^2 .

Зависимость выделяемой энергии при капиллярной пропитке НЦ нитроглицерином в функции ω: $-\Delta H = -\Delta h\,F$ показана на рис. 6 штриховой линией.

По-видимому, модель капиллярно-пористого тела с жесткими стенками капилляров не вполне точна. В качестве второго крайнего случая была рассмотрена модель с эластичными стенками капилляров в предположении, что реальную систему отображает некоторая средняя модель. В этом случае радиусы капилляров растягиваются от нуля, когда в них нет жидкости - сплошное тело, до r, когда появляется в теле диспергированная жидкость. Получено максимальное отклонение - ΔH на 5 - 7% в сторону уменьшения (рис. 6), по сравнению с первой моделью.

Очевидно, наблюдаемые в эксперименте тепловые эффекты не могут быть объяснены выделением энергии за счет поверхностного контакта. Можно, однако, предположить, что часть НГЦ диспергируется до молекул, тогда штриховая кривая на рис. 6 должна ответвляться от сплошной кривой, отвечающей истинному раствору, при концентрации растворителя, соответствующей пределу растворимости. Учитывая очень пологий характер штриховой линии, приходится сдвинуть точку ответвления практически к точке максимума теоретической кривой, т.е. допустить существование истинного раствора, по крайней мере, до концентрации, отвечающей максимуму тепловыделения.

Таким образом, возможная неоднородность пороховой массы не может быть объяснена с точки зрения термодинамической несовместимости компонентов и, по-видимому, обязана кинетическим факторам, действующим при изготовлении пороха.

КИНЕТИКА ПРОНИКНОВЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ В НЦ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ В БАЛЛИСТИТНОМ ТОПЛИВЕ

На основе полученной теоретической зависимости химического потенциала растворителя от его концентрации в растворе с полимером может ставиться задача о проникновении растворителя в полимер в процессе изготовления баллиститного топлива.

Технологический процесс изготовления баллиститных порохов предусматривает в качестве одного из своих этапов ввод растворителя в размельченную НЦ, представляющую собой рыхлые крупинки размером до 0.2 – 0.5 мм. Можно полагать, что скорость набухания такого рыхлоупакованного жесткого полимера, как НЦ, лимитируется диффузией растворителя.

В качестве математической модели используем систему кубов или шаров рыхлой структуры, которая изображает размельченную НЦ, с промежутками между ними, заполненными растворителем — НГЦ. В начальный момент времени внешняя поверхность частицы, выделенной в данной системе, вступает в контакт с растворителем, который начинает мигрировать в нее, стремясь ликвидировать разность химических потенциалов.

В первом приближении положим, что в этом процессе объем частицы не изменяется и количество растворителя отвечает процентному составу топлива. Поэтому до некоторого момента времени относительная концентрация растворителя на внешней

границе частицы равна 1, а затем это условие должно быть заменено на условие симметрии (контакта с соседней частицей).

Можно представить себе два крайних варианта математической модели системы. Первый - в предположении анизотропии частицы НЦ, выраженной в такой степени, что растворитель может проникать в нее только с двух противоположных сторон, например, для простоты частица в виде куба с ориентацией волокон, перпендикулярной двум противоположным граням, через которые только и возможен ввод растворителя. Второй вариант - изотропная частица в виде шара с поступлением растворителя по всей поверхности сферы. В первом случае задача сводится к задаче о диффузии (теплопроводности) в пластине, вторая - в шаре.

Уравнение диффузии компонента в неидеальных растворах, когда потенциалом переноса служит химический потенциал диффундирующего компонента, имеет следующий вид для пластины

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r}\left(D_0 \frac{d \ln a}{d \ln c} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \qquad (7)$$

где c - относительная концентрация компонента; D_0 - коэффициенты диффузии в идеальной системе; a - активность диффундирующего компонента; t, r - переменные.

Активность равна депрессии упругости пара диффундирующего компонента, которая берется здесь как функция концентрации по теоретической зависимости давления пара растворителя. Аппроксимация этой зависимости дает с достаточной точностью при всех концентрациях

$$\frac{d \ln a}{d \ln c} = e^{k+bc} \qquad k = 1.83, \qquad b = -5.9$$

С вводом переменных $\bar{r} = r / R$, где R - половина толщины пластины и $Fo = D_0 t/R^2$ -массообменного критерия Фурье, - получаем безразмерную форму уравнения (7) и граничные условия

$$c(\pm 1, Fo) = c_0 \qquad 0 \le Fo < Fo_1$$

$$\frac{\partial c}{\partial \bar{r}}(\pm 1, Fo) = 0 \qquad Fo_1 \le Fo < \infty$$

По достижении момента времени Fo, весь растворитель расположенный между частицами, полностью расходуется, и каждая частица начинает контактировать, с соседними частицами. Начальное условие

$$c(\pm \bar{r}, 0) = 0 \qquad 0 \le \bar{r} < 1$$

На рис. 8 показано распределение концентраций, полученное численно, методом конечных разностей. Сплошные линии отвечают c_0=1. штрихпунктирные c_0=0.5. Цифрами обозначены значения Fo.

Расчетному распределению соответствует более глубокое выравнивание концентраций в центральной области пластины по сравнению с классическим распределением (штриховые линии).

Кроме того, с ростом средней концентрации растворителя в пластине наблюдается более резкое возрастание с но сравнению с классическим случаем, что свидетельствует о более глубоком замедлении диффузионного процесса. Возможно, указанным эффектом объясняется поведение термодинамических функций при весовых концентрациях растворителя свыше 0.5, найденное экспериментально. Скорость растворения падает настолько, что полное исчерпание растворителя оказывается практически далеким во времени, и система замораживается в неравновесном, двухфазном виде. Таким образом, условный «предел совместимости» НЦ и растворителя может носить кинетический характер, если учесть, что термодинамический предел отсутствует.

Распределение концентраций, полученное при c_0 = 0.5, отражает факт, который в классической линейной задаче показался бы парадоксальным - меньшая концентрация на границе приводит к более скорому достижению любой величины средней концентрации и более глубокому выравниванию концентраций по объему по сравнению со случаем, где c_0=1. Это может служить объяснением найденной экспериментально закономерности: сорбционный ввод растворителя в НЦ дает большую депрессию упру-

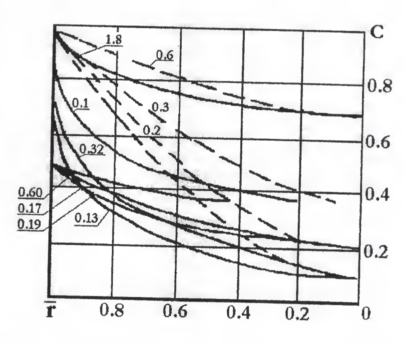


Рис. 8. Распределение концентрации растворителя в анизотропной частице НЦ

гости пара растворителя над топливом по сравнению с капельным вводом, т.е. первый способ обеспечивает за то же время более глубокое проникновение и выравнивание концентрации растворителя в полимере.

Аналогично решается задача и для изотропной частицы (задача о диффузии в шаре), дающая несколько более глубокое выравнивание концентрации растворителя по объему частицы.

О распределении концентраций по объему баллиститного топлива можно судить, если привести в соприкосновение все частицы с образованием трехмерной структуры. Естественно, что при полностью анизотропных частицах в распределение растворителя по объему вкрадывается элемент случайности, связанный с произвольной ориентацией в пространстве каждой частицы. В массе изотропных частиц наблюдается упорядоченность в распределении концентраций. Реальное топливо, по-видимому, включает в себя частицы разной степени ориентации и разных размеров.

В определении скорости диффузии растворителя в полимер здесь не учитывалось изменение реологического противодействия полимера вводу растворителя от концентрации, учет которого смог бы уточнить полученные результаты.

ВЫВОДЫ

Структура исследования, проведенного в 1966 г., состояла в следующем: произведен расчет межмолекулярного взаимодействия нитратов и установлен механизм взаимодействия нитратных групп в системе мономер-полимер, в том числе показано, что стерически невозможно образование максимально прочных связей у НЦ и тепловые эффекты при растворении НЦ связаны с переходом к более прочным связям НЦ и растворителя по сравнению с таковыми у чистой НЦ; на базе такого расчета рассмотрено параллельно две модели НГЦ-НЦ: решеточная модель истинного раствора и модель капиллярно-пористого тела, термодинамические характеристики которых служат предметом сравнения с экспериментальными данными, - сделан вывод об отсутствии термодинамических факторов, препятствующих взаимному неограниченному растворению компонентов; показано, что предположение о диспергировании растворителя по капиллярам НЦ (двухфазная система) противоречит экспериментальным данным по тепловым эффектам растворения; рассчитан коэффициент диффузии растворителя в полимере как функция относительной концентрации растворителя для модели истинного раствора; наконец, рассмотрена задача о проникновении растворителя в индивидуальную частицу НЦ и сделан вывод о неравномерном распределении компонентов по объему топливной массы. Неравномерное распределение компонентов является задающей функцией (задающим полем) в реализации локально-нестационарного горения баллиститов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелухин Г.Г., Баранов А.В., Белов В.П. и др. Колебания скорости горения ТРТ//научно-техническая справка ОЭЛ-15.- Л.:ЛМИ, 1965, 38 с.
2. Синаев К.А. Очагово-пульсирующее горение нитроцеллюлозных порохов. – Тезисы докладов I Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. – М.: Наука, 1968.
3. Энергетические конденсированные системы//Краткий энциклопедический словарь под ред. акад. Б.П.Жукова. Изд. второе.- М.: изд. «Янус-К», 2000, 595 с.
4. Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул: - М.: Изд-во АН СССР, 1955.
5. Робертс Дж. Расчеты по методу молекулярных орбит. – М.: ИЛ, 1963.
6. Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. – М.: ГИТТЛ, 1956.
7. Лыков А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. – М.: ГИТТЛ, 1954.

SUMMARY. The uneven location of base components in the double-based propellant volume, usually considered homogeneous system, are examined to verify the hypothesis of their influence upon the local unsteady burning mechanisms.

Calculations of molecular interactions of nitrates and examinations of both a grill model of veritable monomer-polymer and a model of capillary-propellants system are used. The conclusions is mutual dissolve of base propellant components. The problem of a solvent spread into individual nitrocellulose particle is solved. The conclusion is uneven component location is an influence functions field in local unsteady burning of double-based propellants.

УДК 539.3:519.68

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ УПОРЯДОЧЕНИЯ И САМООРГАНИЗАЦИИ НАНОСТРУКТУР

А.В. ВАХРУШЕВ

Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск, Россия

АННОТАЦИЯ. Предложен метод расчета процессов упорядочения и самоорганизации наноструктур с использованием потенциала парного взаимодействия элементов наноструктуры, учитывающего силы и моменты сил. Представлены результаты исследования самоорганизации системы из двух наночастиц и выполнен анализ устойчивости различных типов их равновесия.

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования показывают, что в наноструктурах часто наблюдаются процессы упорядочения и самоорганизации (“self-assembling” или “self-organizing” в англоязычной литературе), приводящие наносистемы к более организованной форме [1-5]. В целом, можно выделить три основных типа указанных процессов: первый - обусловлен формированием регулярной структуры при взаимодействии наноструктурных элементов с поверхностью, на которой они расположены; второй – является следствием взаимодействия наноструктурных элементов между собой; третий – происходит под влиянием среды, окружающей наноструктурные элементы. Влияние среды может быть “изотропно распределено” в пространстве или представлено действием отдельных активных молекул, соединяющих между собой наноэлементы в определенном порядке. Кроме того, внешнее воздействие существенно изменяет исходную форму структур, образованных наноэлементами. Например, приложение внешнего напряжения приводит к “вытягиванию” системы наноэлементов по направлению действия максимального растягивающего напряжения; повышение температуры наоборот способствует уменьшению пространственной анизотропии наноструктур [2]. Следует также отметить, что в процессе самоорганизации наноэлементы, наряду с линейными перемещениями, совершают вращательные движения. Последнее можно объяснить действием моментов сил, обусловленных несимметрией силовых полей взаимодействия наноэлементов, наличием на поверхности наноэлемента локальных областей “притяжения” или “отталкивания”, а также “неизотропным” действием окружающей среды.

Указанные явления играют важную роль в нанотехнологических процессах. Они позволяют разрабатывать нанотехнологии формирования наноструктур методом самосборки (в основе которой находятся процессы самоорганизации) и создавать сложные пространственные наноструктуры, состоящие из различных наноэлементов (наночастиц, нанотрубок, фуллеренов, супермолекул и т.д.) [6]. С другой стороны, стремление к самоорганизации, в ряде случаев, препятствует формированию нужной наноструктуры. Так, наноструктура, возникшая в процессе самоорганизации, как правило, является "жесткой" и устойчивой к внешним воздействиям. Например, "слипание" наночастиц препятствует использованию изолированных наночастиц в различных нанотехнологических процессах, равномерному перемешиванию наночастиц из разных материалов и формированию нанокомпозита с требуемыми свойствами. В этой связи высока актуальность моделирования процессов статического и динамического взаимодействия элементов наноструктур. Важным при этом является учет моментов сил взаимодействия элементов наноструктур, вызывающих взаимный поворот наноэлементов.

Задачами данной работы, в развитие ранее выполненных работ автора [7-11], являлись постановка задачи расчета процессов упорядочения и самоорганизации наноструктур и анализ их устойчивости. В работе использовано понятие потенциала взаимодействия элементов наноструктуры, дополненное учетом моментов сил взаимодействия наноэлементов.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Задача упорядочения и самоорганизации элементов наноструктуры включает три основных этапа: первый - построение внутренней структуры и равновесной конфигурации (формы) каждого отдельного, свободного от воздействий элемента наноструктуры; второй - расчет парного взаимодействия двух элементов наноструктуры; третий – установление закономерностей пространственного строения и эволюции во времени наноструктуры в целом. Рассмотрим подробно формулировку задачи для каждого из указанных этапов.

Расчет внутренней структуры и равновесной конфигурации наноэлементов

Решение задачи расчета структуры и равновесной конфигурации наноэлемента выполним методом молекулярной динамики, рассматривая взаимодействие всех образующих элемент атомов. Так как на первом этапе решения на наноэлемент не действуют внешние силы, то с течением времени он принимают равновесную конфигурацию, которая далее используется для следующего этапа расчетов.

На данном этапе движение атомов, входящих в наноэлемент, определяется системой дифференциальных уравнений Ланжевена [12]:

$$m_i \frac{d^2 \bar{x}_i}{d t^2} = \sum_{j=1}^{N_k} \bar{F}_{ij} + F_i(t) - \alpha_i m_i \frac{d\bar{x}_i}{dt}, \qquad i = 1,2,..,N_k, \tag{1}$$

при краевых условиях

$$\bar{x}_i = \bar{x}_{i0}, \bar{V}_i = V_{i0}, t = 0, x_i \subset \Omega_k, \tag{2}$$

где N_k - число атомов, составляющих каждую наночастицу; m_i - масса i-го атома; $\bar{x}_{i0}, \bar{x}_i$ - начальные и текущие координаты i-го атома, соответственно; $\overline{F}_{ij}$ - силы межатомного взаимодействия; Ω_k - область, занимаемая соответствующей наночастицей; $\overline{V}_{i0}$, $\overline{V}_i$ - начальная и текущая скорости i-го атома, соответственно; α_i - коэффициент "трения" в атомарной системе; $\overline{F}_i(t)$ - случайный набор сил при расчетной температуре, задаваемый распределением Гаусса.

Силы межатомного взаимодействия, обычно, являются потенциальными и определяются из соотношения

$$\bar{F}_{ij} = -\sum_{1}^{n} \frac{\partial \Phi(\rho_{ij})}{\partial \rho_{ij}}, i = 1,2,...,N_k, j = 1,2,...,k, \tag{3}$$

где $\bar{\rho}_{ij}$ - радиус-вектор, определяющий положение i-го атома относительно j-го атома; $\Phi(\bar{\rho}_{ij})$ - потенциал, зависящий от взаимного расположения всех атомов; n – число типов взаимодействия между атомами.

Потенциал $\Phi(\bar{\rho}_{ij})$, в общем случае, задается в виде суммы нескольких составляющих, соответствующих различным типам взаимодействия:

$$\Phi(\bar{\rho}_{ij}) = \Phi_{cb} + \Phi_{va} + \Phi_{ta} + \Phi_{pg} + \Phi_{vv} + \Phi_{es} + \Phi_{hb}. \tag{4}$$

Здесь имеются в виду потенциалы: Φ_{cb} - химических связей; Φ_{va} - валентных углов; Φ_{ta} - торсионных углов; Φ_{pg} - плоских групп; Φ_{vv} - Ван-дер-ваальсовых контактов; Φ_{es} - электростатики; Φ_{hb} - водородных связей.

Указанные слагаемые имеют различный функциональный вид, а значения параметров для потенциалов взаимодействия определяются на основе экспериментов (кристаллографических, спектральных и др.) и квантомеханических расчетов [12-13].

Расчет парного взаимодействия двух элементов наноструктуры

На данном этапе решения задачи рассматриваем два взаимодействующих наноэлемента, расположенные друг от друга на расстоянии S_c (рис.1) между их центрами масс и ориентированных относительно друг друга под определенными заданными углами.

Взаимодействие атомов, входящих в наноэлементы, приводит к относительному перемещению и повороту последних. Соответственно, сумма всех сил взаимодействия атомов наноэлементов, в общем случае, приводится к главному вектору сил $\bar{F}$ и главному моменту $\bar{M}$.

$$\bar{F} = \bar{F}_{b1} = -\bar{F}_{b2} = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} F_{ij} , \qquad (7)$$

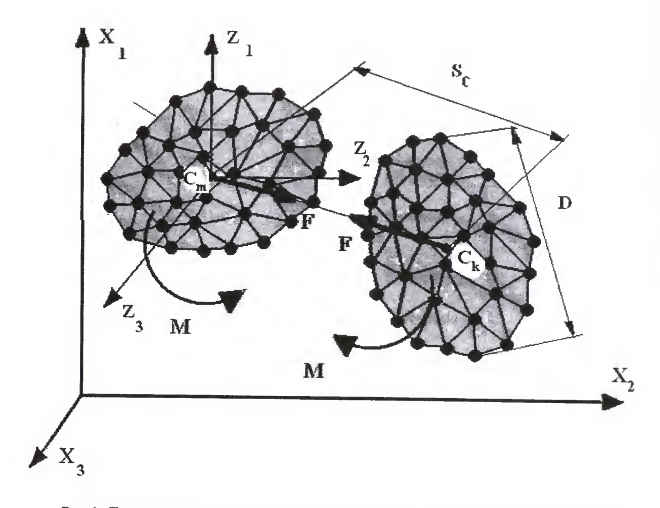


Рис.1. Два взаимодействующих наноэлемента; M, F – главный момент и главный вектор сил, соответственно

$$\bar{M} = \bar{M}_{b1} = -\bar{M}_{b2} \ , \tag{8}$$

где i, j – атомы первой и второй наночастицы, соответственно.

Главной целью данного этапа расчета является построение зависимостей сил и моментов взаимодействия элементов наноструктуры от расстояния между центрами масс элементов наноструктуры S_c, углов взаимной ориентации наноэлементов $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$ (формы наноэлемента) и характерного размера наноэлемента D. В общем случае эти зависимости можно представить в виде

$$\bar{F}_{bi} = \Phi_1(S_c, \Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, D) \ , \tag{8}$$

$$\bar{M}_{bi} = \Phi_2(S_c, \Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, D) \ . \tag{9}$$

Для сферических наноэлементов углы взаимной ориентации не влияют на силу их взаимодействия, поэтому в уравнении (9) момент тождественно равен нулю.

В частности, расчеты данной зависимости для сферических наночастиц, приведенные в [11] показали, что в этом случае функция $\bar{F}_{bi}$ может быть записана как произведение функций, зависящих от размера наночастиц и расстояния между ними:

$$\bar{F}_{bi} = \Phi_{11}(S_c) \cdot \Phi_{12}(D) \ . \tag{10}$$

В общем случае функции (8) и (9) могут быть аппроксимированы, по аналогии с (10), как произведение функций $S_0, \Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, D$, соответственно. Следует отметить, что, учитывая дальнейшее численное решение задачи самоорганизации наноэлементов, достаточно задать указанные функции в табличном виде и использовать линейную (или нелинейную) интерполяцию их в пространстве.

Расчет процессов упорядочения и самоорганизации наноструктуры

При исследовании процессов упорядочения и самоорганизации элементов наноструктуры рассматриваем движение каждого элемента системы, как единого целого. При этом поступательной движение центра масс каждого наноэлемента задаем в системе координат X_1, X_2 ,X_3, а вращение в наноэлемента описываем в системе координат Z_1, Z_2, Z_3, связанной с центром масс наноэлемента (рис.1). Система уравнений, описывающая данные процессы, имеет вид

$$M_k \frac{d^2 X_1^k}{dt^2} = \sum_{j=1}^{N_k} F_{X_1}^{kj} + F_{X_1}^{ke},$$

$$M_k \frac{d^2 X_2^k}{dt^2} = \sum_{j=1}^{N_k} F_{X_2}^{kj} + F_{X_2}^{ke},$$

$$M_k \frac{d^2 X_3^k}{dt^2} = \sum_{j=1}^{N_k} F_{X_3}^{kj} + F_{X_3}^{ke}. \qquad (11)$$

$$J_{Z_1} \frac{d^2\Theta_1}{dt^2} + \frac{d\Theta_2}{dt} \cdot \frac{d\Theta_3}{dt} (J_{Z_3} - J_{Z_2}) = \sum_{j=1}^{N_k} M_{Z_1}^{kj} + M_{Z_1}^{ke},$$

$$J_{Z_2} \frac{d^2\Theta_2}{dt^2} + \frac{d\Theta_1}{dt} \cdot \frac{d\Theta_3}{dt} (J_{Z_1} - J_{Z_3}) = \sum_{j=1}^{N_k} M_{Z_2}^{kj} + M_{Z_2}^{ke},$$

$$J_{Z_3} \frac{d^2\Theta_3}{dt^2} + \frac{d\Theta_2}{dt} \cdot \frac{d\Theta_1}{dt} (J_{Z_2} - J_{Z_1}) = \sum_{j=1}^{N_k} M_{Z_3}^{kj} + M_{Z_3}^{ke}. \qquad (12)$$

где X_i^k ,Θ_i - координаты центров масс и углы ориентации в пространстве главных осей Z_1, Z_2 ,Z_3 наноэлементов; $F_{X_1}^{kj}, F_{X_2}^{kj}, F_{X_3}^{kj}$ - силы взаимодействия наноэлементов; $F_{X_1}^{ke}, F_{X_2}^{ke}, F_{X_3}^{ke}$ – внешние силы, действующие на наноэлементы; N_k - число наноэлементов; M_k - масса наноэлемента; $M_{Z_1}^{kj}, M_{Z_2}^{kj}, M_{Z_3}^{kj}$ - момент сил взаимодействия наноэлементов; $M_{Z_1}^{ke}, M_{Z_2}^{ke}, M_{Z_3}^{ke}$ – внешние, воздействующие на наноэлементы, моменты; $J_{Z_1}, J_{Z_2}, J_{Z_3}$ - моменts инерции наноэлемента.

Начальные условия для системы уравнений (11), (12) имеют вид

$$X_i = X_{i0},\ \Theta_i = \Theta_{i0}, V_i = V_{i0},\ \dot{\Theta}_i = \dot{\Theta}_{i0}, t = 0. \qquad (13)$$

ПРИМЕРЫ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ

Реализацию предложенной выше методики рассмотрим на примере расчета самоорганизации системы из двух кубических наночастиц, взаимодействие атомов которых определяется потенциалом Морзе[12]. На рис.2 показаны возможные взаимные положения этих наночастиц. Позиции, в которых главный момент сил равен нулю, соответствуют парам наночастиц 2-3; 3-4; 2-5 (рис.2) и определяют возможные положения их равновесия.

На рис.3 приведена зависимость момента силы взаимодействия между кубическими частицами 1-3 (рис.2) от угла их относительного поворота. Из графика следует, что при угле поворота частицы 1 относительно частицы 3, равном $\pi/4$, момент сил их взаимодействия равен нулю. При увеличении или уменьшении данного угла появляется момент сил. В диапазоне $\pi/8<\Theta<3\pi/4$ этот момент мал. Вне данного диапазона момент сил быстро возрастает. Следует особо отметить существенную роль в установлении равновесия наночастиц расстояния S между ними. Если $S>S_0$ (где S_0 – расстояние, на котором силы взаимодействия между наночастицами равны нулю), частицы притягиваются друг к другу. При этом знак момента соответствует знаку отклонения угла Θ от $\pi/4$. При $S<S_0$ (отталкивание наночастиц) знак момента противоположен знаку отклонения угла. То есть, в первом случае увеличение отклонения угла вызывает увеличение момента, обусловливающего движение наноэлемента в данном направлении, а во втором случае отклонение угла вызывает увеличение момента, препятствующего движению наноэлемента в данном направлении. Таким образом, первый случай соответствует

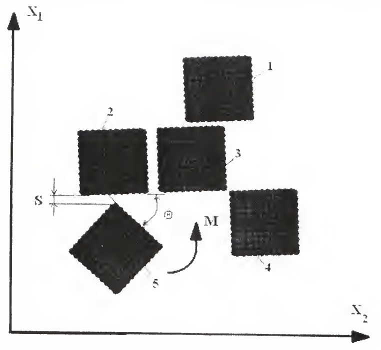


Рис. 2. Характерные позиции кубических наночастиц

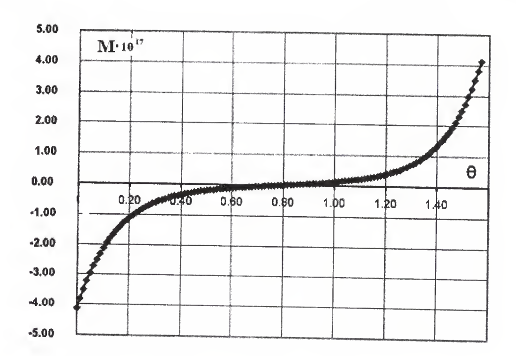


Рис. 3. Зависимость момента силы M(нм) взаимодействия между кубическими частицами 1-3 (показаны на рис.2) от угла их относительного поворота Θ(рад)

неустойчивому равновесию, а второй устойчивому равновесию наночастиц. Влияние параметра S при этом иллюстрируют графики изменения потенциальной энергии системы взаимодействия двух кубических наночастиц (рис.4). Здесь кривая 1 соответствует условию $S<S_o$ и имеет хорошо выраженный минимум в области $0.3<\Theta < 1.3$. При $\Theta < 0.3$ и $\Theta > 1.3$ потенциальная энергия взаимодействия резко возрастает, что приводит к возвращению системы в исходное равновесное положение. При $S>S_o$ (кривые 2-5) график потенциальной энергии в точке $\Theta = 0$ имеет максимум, что соответствует е неустойчивому положению.

Проведенный теоретический анализ подтверждается работами ученых из университета штата Нью Джерси и университета Калифорнии в Беркли, которые экспериментально обнаружили самоорганизацию кубических микрочастиц цирконата - титаната свинца (PZT) [14]: упорядоченные коллективы кубических микрокристаллов из гидротермально-синтезированного PZT сформировали на границе раздела воздух-вода плоский слой частиц, причем частицы заняли наиболее устойчивое положение, соответствующее позиции 2-3 на рис.2.

Таким образом, анализ взаимодействия двух кубических наночастиц показал, что возможны различные варианты их конечного стационарного состояния равновесия, в котором главные векторы сил и моментов равны нулю. Однако, существуют как устойчивые, так и неустойчивые стационарные состояния данной системы: положение час-

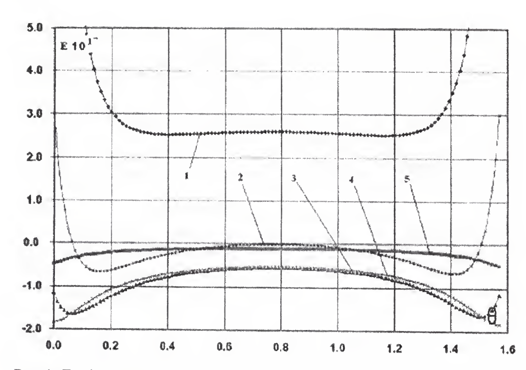


Рис.4. Графики изменения потенциальной энергии E (нм) взаимодействия двух кубических наночастиц от угла их относительного поворота Θ (рад) и расстояния между ними (положение наночастиц 1-3, рис.2)

тиц 2-3 -устойчивое, а позиции 3-4, 2-5 обладают ограниченной устойчивостью или неустойчивы, в зависимости от расстояния между наночастицами.

Следует отметить, что для структур, состоящих из большого количества наночастиц, может существовать множество устойчивых стационарных и неустойчивых форм равновесия. Соответственно, могут возникать устойчивые и неустойчивые наноструктуры композиционных материалов. Поиск и анализ параметров, определяющих формирование устойчивых наносистем, является актуальной задачей.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований.
Проект номер 04-01-96017-р2004Урал_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grzegorczyk M., Rybaczuk M., Maruszewski K. Ballistic aggregation: an alternative approach to modeling of silica sol–gel structures// Chaos, Solitons and Fractals. – 2004.-N19.-p.p. 1003–1011.
2. Friedlander S.K. Polymer-like behavior of inorganic nanoparticle chain aggregates// Journal of Nanoparticle Research.- 1999.-N1.-p.p. 9–15.

3. Kang Z.C., Wang Z.L. On Accretion of nanosize carbon spheres// Journal Physical Chemistry.- 1996.-v.100.-N13.-p.p. 5163–5165.
4. Melikhov I.V. and Bozhevol'nov V.E. Variability and self-organization in nanosystems// Journal of Nanoparticle Research.-2003.-N.5.-p.p. 465–472.
5. Kim D., Lu W. Self-organized nanostructures in multi-phase epilayers//Nanotechnology.-2004.-N15.-p.p.667–674.
6. Geckeler Kurt E. Novel supermolecular nanomaterials: from design to reality // Proceeding of the 12 Annual International Conference on Composites/Nano Engineering, Tenerife, Spain, August 1-6, 2005. CD Rom Edition.
7. Вахрушев А. В. Моделирование статических и динамических процессов взаимодействия наночастиц // Математическое моделирование в образовании, науке и производстве: Материалы 3-ей Международной научно-практической конференции.- Тирасполь: РИО ПГУ, 2003.- С.116-118.
8. Vakhrouchev A.V. Modeling of static and dynamic processes of nanoparticles interaction // CD-ROM Proceeding of the 21-th international congress of theoretical and applied mechanics, Warsaw, Poland.- 2004.-ISBN 83-89687-01-1, ID12054.
9. Vakhrouchev A.V. Modelling of nanoparticles interaction at nanocomposites formation // Nanocomposites: Development, Production, Application. (Proceeding of the international conference NC'04, Sochi, Russia 2004)-Moscow, Torus, Press, 2004.-pp.195-198.
10. Vakhrouchev A.V. Simulation of nanoparticles interaction // Proceeding of the 12 Annual International Conference on Composites/Nano Engineering, Tenerife, Spain, August 1-6, 2005. CD Rom Edition.
11. Вахрушев А.В., Липанов А.М. Расчет потенциала парного взаимодействия наночастиц // Химическая физика и мезоскопия. - 2005. - Т.7. - №1. - С. 53-62.
12. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в статистической физике. – М.: Наука, 1990.-176с.
13. Verlet L. Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermo dynamical properties of Lennard-Jones molecules// Phys. Rev.-1967.-v.159.- N1.- pp. 98-103.
14. Самоорганизация микрочастиц: пьезоэлектрики. Новости химии.- datenews.php.htm.

SUMMARY. The calculation method of ordering and self-organizing on base of pair interaction potential of nanostructures elements, taking into account forces and the moments of forces is offered. The research results of self-organizing and stability of two nanoparticles system are submitted.

РЕФЕРАТЫ

УДК 623.459.454.0004.74

Влияние степени извлечения сортируемых фракций на теплотехнические свойства бытового мусора. Петров В.Г., Чечина А.А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2005. Том 7, № 2. С. 135-145.

На примере г. Ижевска показано влияние извлечения сортируемых фракций на теплотехнические характеристики твердых бытовых отходов (ТБО). Оценено содержание в ТБО влаги, горючих веществ и золы в разные сезоны года, а также их морфологический состав. Приведены результаты расчетов теплоты сгорания ТБО. В результате сортировки происходит изменение свойств получаемого субстрата ТБО, что может сказаться при их утилизации различными способами. Табл. 3. Ил. 2. Библиогр. 9.

УДК 532.613.5

Метод расчета коэффициента поверхностного натяжения. Корепанов М.А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2005. Том 7, № 2. С. 146-154.

Предлагается метод расчета коэффициента поверхностного натяжения через теплофизические свойства вещества. Предлагаемый метод позволяет рассчитывать коэффициент поверхностного натяжения как неполярных, так и полярных жидкостей через учет дипольного момента их молекул. Показано хорошее совпадение результатов расчетов коэффициента поверхностного натяжения жидкостей с экспериментальными данными. Табл. 3. Библиогр. 11.

УДК 544.344.01

Расчет термодинамических свойств метастабильных конденсированных кластеров Nb_2-Nb_5 и состава жидкого ниобия с учетом их существования Моисеев Г.К. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2005. Том 7, № 2. С. 155-161.

С применением данных молекулярной динамики и известных расчетных методов оценены термодинамические свойства метастабильных конденсированных кластеров Nb_2 – Nb_5; методами термодинамического моделирования с учетом атомов и кластеров рассчитан состав жидкого ниобия при $P = 9.8066 \cdot 10^{-2}$ МПа и T = 2800-5300 К; T и ΔH кипения. Ил. 1. Табл. 3. Библиогр. 13.

УДК 621.385.833

Исследование области разрыва «шейки» заготовки зондирующей иглы СТМ при ее изготовлении методом химического травления. Липанов А.М., Шелковников Е.Ю., Тюриков А.В., Д.В.Гудцов. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2005. Том 7, № 2. С. 162-168.

В статье рассмотрена полученная с применением метода молекулярной динамики модель формирования острия зондирующей иглы СТМ. Приведены результаты исследования влияния силы тяжести нижней части заготовки иглы на характер разрыва ее «шейки» с целью получения атомарных микровыступов в области разрыва. Ил. 3. Библиогр. 9.

УДК 622.276.72

Магнетизм нефти и омагничивание ее для уменьшения асфальтосмолопарафиновых отложений. Бородин В.И., Хрущев А.Д., Зинин А.В., Тарасов Е.Н. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2005. Том 7, № 2. С. 169-180.

Приведены результаты исследований воздействия постоянного магнитного поля на флюид нефть плюс вода с целью построения эффективных магнитных устройств. Показано, что применение магнитной обработки позволяет существенно уменьшить образование отложений на стенках насосно-компрессорных труб, и увеличить срок работы скважин. Ил. 7. Библиогр. 12.

УДК 662.615.1

О пространственной компонентной неоднородности базовых баллиститных композиций в аспекте ее влияния на скорость горения. Романов О.Я. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2005. Том 7, № 2. С. 201-218.

Осуществлялась проверка гипотезы влияния неравномерного распределения по объему основных компонентов баллиститов, которые обычно считаются гомогенными композициями, на реализацию локально-нестационарного механизма горения. Произведен расчет межмолекулярного взаимодействия нитратов, рассмотрена решеточная модель истинного раствора мономер-полимер и модель капиллярно-пористого тела.

Сделан вывод об отсутствии термодинамических факторов, препятствующих взаимному неограниченному растворению компонентов. Решена задача о проникновении растворителя в индивидуальную частицу НЦ. Сделан вывод: неравномерное распределение компонентов является задающей функцией (задающим полем) в реализации локально-нестационарного горения баллиститного топлива. Табл. 1. Ил. 8. Библиогр. 7.

УДК 539.3: 519.68

Моделирование процессов упорядочения и самоорганизации наноструктур.
Вахрушев А.В. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2005. Т.7. №2. С.219-228.

Предложен метод расчета процессов упорядочения и самоорганизации наноструктур с использованием потенциала парного взаимодействия элементов наноструктуры, учитывающего силы и моменты сил. Представлены результаты исследования самоорганизации системы из двух наночастиц и выполнен анализ устойчивости различных типов их равновесия. Ил. 4. Библиогр. 14.

Журнал издается Удмуртским научным центром Уральского отделения Российской академии наук

Тематика журнала

1. **Процессы горения и взрыва.**
2. **Математическое моделирование физико-химических процессов.**
3. **Кластеры, кластерные системы и материалы.**
4. **Межфазные слои и процессы взаимодействия в них.**
5. **Квантово-химические расчёты.**
6. **Нелинейные кинетические явления.**
7. **Наноэлектронные приборы и устройства.**

ISSN 1727-0227 (Print), ISSN 1727-0529 (Online)

